



Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

***Theoretische Modellierung der elektro-
physikalischen Eigenschaften, der Struktur
und Funktion von Niedertemperatur-
Ionenaustauschmembranen***

Michael H. Eikerling

***Theoretische Modellierung der elektro-
physikalischen Eigenschaften, der Struktur
und Funktion von Niedertemperatur-
Ionenaustauschmembranen***

Michael H. Eikerling

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3717

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3717

D91 (Diss. TU München, 1999)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Theoretical Modelling of the Electrophysical Properties, Structure, and Functioning of Low-Temperature Ion Exchange Membranes

Abstract

Electrophysical properties of polymer-electrolyte membranes (PEM), used as proton conductors and separators in polymer electrolyte fuel cells (PEFC), were studied and overpotential losses due to coupled transports of water and protons were calculated.

The models focus on the perfluorinated sulfonic acid ionomers, which hitherto are the material of choice in PEFC. The properties of these PEM are determined by their phase-separated morphology, consisting of water containing pathways for proton and water transport and hydrophobic parts which provide mechanical stability and elasticity. In order to rationalize the water distribution in the porous polymer membrane and its effect on the proton conductivity, a random network model of proton transport was proposed, which takes into account the main features of the water distribution and of the specific swelling behavior. The specific bulk conductivity and capacity were calculated as functions of the water content within the effective medium approach. The obtained proton conductivity shows, in certain cases, a quasi-percolation behavior with a strong increase above a critical water content and a small residual conductivity below this value (the one for the residual conductivity along pore walls in the dry membrane). The calculated geometric capacity possesses a sharp maximum at the percolation threshold. A comparison with experimental conductivity data shows, that the low percolation thresholds, obtained in the model for Nafion-type membranes, can be explained by the existence of a well connected network of pores (of a few nm diameter) in which water is homogeneously distributed already at low water contents.

A serious problem for low temperature fuel cells is the partial dehydration of the membrane under working conditions. A model, which takes into account the electroosmotic drag of water molecules from anode to cathode counteracted by a backflow in a hydraulic pressure gradient, was considered. A balance between these fluxes is established in the stationary state, determining the gradient in water content across the membrane. Local values of proton conductivity, hydraulic permeability and electroosmotic coefficient are functions of the local water content. The latter is a function of the local capillary pressure in membrane pores. This function was measured, using a standard porosimetry method. The results allow conclusions about membrane properties and working conditions which favor better current-voltage characteristics and water

management. According to these results, drying out of the membrane is a localized effect, being significant only close to the anode. At small proton currents the effect is negligible; but it can become dramatic close to a critical proton current, determined by the percolation threshold in proton conductivity.

The model provides insight into possible modes for the regulation of humidification conditions in the membrane under fuel cell working conditions by means of a large effective water flow from anode to cathode or by application of a gas pressure gradient between cathode and anode. Results of the hydraulic permeation model have been compared to solution-diffusion type models. A better correspondence of the former to experimental data advocates the notion of membranes of Nafion-type as phase-separated, porous systems.

A macrohomogeneous model for the cathode catalyst layer was studied, which includes the kinetics of the oxygen reduction at the catalyst|electrolyte interface, proton transport through the electrolyte network embedded into the layer, and oxygen diffusion through hydrophobized voids. Analytical solutions of the corresponding system of nonlinear equations are obtained in relevant ranges of parameters. Together with numerical results they help to trace the main system properties and operation modes, and the routes for the structure-function optimization. Namely, they rationalize the explicit effect of the kinetic parameters of oxygen reduction, the effect of the catalyst layer thickness, the width and the position of the used fraction of the layer, the dependence of performance on oxygen partial pressure, etc.. The parameters controlling the performance of the layer are parameterized as functions of the composition. The compositional changes can be controlled, for instance, by varying the portion of electrolyte. There is a composition for which the overvoltage losses are minimal. The higher the current density, the larger is the electrolyte portion at which the minimum is obtained.

Zusammenfassung

In einer theoretischen Arbeit wurden die elektrophysikalischen Eigenschaften von Polymer-Elektrolyt-Membranen (PEM), die als Protonenleiter, mechanische Stabilisatoren und Separatoren der elektrodenseitigen Gasräume in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC) eingesetzt werden, untersucht. Dabei wurden Überspannungsverluste durch den gekoppelten Transport von Wasser und Protonen berechnet. Außerdem wurden die Eigenschaften der Kathoden-Katalysatorschicht von PEFC modelliert. Diese werden bestimmt durch die aufgrund der niedrigen Betriebstemperaturen (ca. 80°C) schlechte Kinetik der Sauerstoffreduktion sowie durch Verluste beim Zu- und Abtransport von Reaktanden und Reaktionsprodukten zu und von den Reaktionsplätzen. Zusammengenommen stellen die beiden untersuchten Komponenten, Membran-Elektrolyt und Kathoden-Katalysatorschicht, einen Hauptbeitrag zu den Wirkungsgradverlusten in PEFC dar. Die Reduktion dieser Verluste wurde in Verbindung mit dem Investitions- zu Betriebskosten-Paradigma betrachtet.

Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen Membranen vom Typ der perfluorierten, schwefelsauren Ionomere. Deren Eigenschaften werden durch die phasenseparierte Struktur der Membran bestimmt: Wasserführende Pfade, in denen die Protonen gelöst sind, sind verantwortlich für den Transport von Wasser und Protonen, während die hydrophoben Bereiche der Polymer-Gerüste der Membran mechanische Stabilität und Elastizität verleihen. Die Wasserverteilung in der porösen Polymer-Membran wurde auf ein Zufallsnetzwerk-Modell abgebildet. Gitterpunkte und ihre Verbindungen repräsentieren die wasserführenden, leitfähigen Bereiche. Effekte der Wasserverteilung und des spezifischen Anschwellverhaltens wurden untersucht.

Die spezifische Volumen-Leitfähigkeit und die geometrische Kapazität der Membran wurden im Rahmen des Zufallsnetzwerk-Modells mittels der Theorie eines effektiven Mediums berechnet. In diesem Ansatz wird das komplexe, ungeordnete Netzwerk elementarer Leitfähigkeitselemente der Poren und ihrer Verbindungen als ein homogenes, effektives Medium betrachtet. Die berechnete Membran-Leitfähigkeit zeigt in bestimmten Fällen ein Quasi-Perkolationsverhalten mit einem starken Anstieg oberhalb eines kritischen Wassergehalts. Unterhalb dieses Wassergehalts besitzt die Membran eine geringe Restleitfähigkeit, die Leitfähigkeit in den Hydrathüllen der Sulfonsäure-Gruppen entlang der Porenwände. Die geometrische Kapazität besitzt ein ausgeprägtes Maximum an der Perkolationsgrenze.

Ein Vergleich mit experimentellen Leitfähigkeitsdaten demonstriert, daß der niedrige Perkolations-Wassergehalt, der für Membranen vom Nafion-Typ gemessen wurde, durch die Existenz eines sehr gut ausgebildeten, stark vernetzten Porennetzwerkes erklärt werden kann; in diesem verteilt sich das aufgenommene Wasser bereits bei nied-

rigem Wassergehalt homogen über große Bereiche der Membran.

Ein ernsthaftes Problem für die Membranfunktion während des Brennstoffzellenbetriebs ist die partielle Dehydratisierung. Ein Modell, welches die elektro-osmotische Mitführung von Wassermolekülen mit den Protonen von Anode zu Kathode sowie den entgegengerichteten Wasserfluß in einem hydraulischen Druckgradienten berücksichtigt, wurde untersucht. Im stationären Betriebszustand befinden sich diese Flüsse im Gleichgewicht. Dadurch wird ein stationäres Profil des Wassergehalts über der Membran fixiert. Lokale Werte des Wassergehalts determinieren ihrerseits lokale Werte der Protonen-Leitfähigkeit, der hydraulischen Permeabilität und des elektro-osmotischen Koeffizienten. Für die Abhängigkeit des Wassergehalts vom Kapillardruck in den Membranporen wurden experimentelle Daten benutzt, die in einer parallel durchgeführten Arbeit mit der Methode der Standard-Porosimetrie gemessen wurden.

Die Resultate erlauben Schlußfolgerungen über Membraneigenschaften und Betriebsbedingungen, die bessere Strom-Spannungs-Charakteristiken und günstigere Wasserhaushalts-Bedingungen gewährleisten. Gemäß dieser Resultate ist das Austrocknen der Membran ein lokaler Effekt, der sich lediglich in den Bereichen nahe der Anode stark auswirken kann. Bei kleinen Protonen-Stromdichten ist der Dehydratisierungseffekt vernachlässigbar; er kann jedoch in der Nähe einer kritischen Stromdichte dramatisch anwachsen. Werte dieser kritischen Stromdichte, einem wichtigen Membranparameter, werden durch die Permeationseigenschaften der Membran, d.h. durch die hydraulische Permeabilität, die Leitfähigkeitsrelation, den kritischen Wassergehalt und den elektro-osmotischen Koeffizienten, bestimmt.

Das Modell zeigt Möglichkeiten zur externen Regulierung des Membran-Wasserhaushalts auf. Demzufolge kann die Membran unter guten Befeuchtungsbedingungen gehalten werden, wenn ein großer effektiver Wasserfluß von Anoden- zu Kathodenseite zugelassen wird oder wenn extern ein großer Gasdruckgradient zwischen Kathode und Anode erzeugt wird. Die optimale Balance beider Kontrollmöglichkeiten ist abhängig von der Permeabilität und von der Dicke der Membran. Für dünnere Membranen oder Membranen mit größeren Permeabilitäten gewinnt die Kontrolle mittels des Gasdrucks an Bedeutung.

Die Resultate des in dieser Arbeit untersuchten Modells hydraulischer Permeation, d.h. Strom-Spannungs-Kurven und Wassergehalts-Profile, wurden mit Resultaten anderer Wasserhaushalts-Modelle verglichen. Die bis dato populäreren Lösungs-Diffusions-Modelle betrachten die Membran als ein homogenes System, bestehend aus einer Polymer-Matrix, in welcher Wassermoleküle und Protonen gelöst sind; Transport dieser Spezies findet durch gewöhnliche Diffusion statt. Experimentelle Daten zu Wasserverteilungen und Strom-Spannungs-Relationen werden jedoch im Modell hydraulischer Permeation besser reproduziert. Diese Tatsache spricht für die Vorstellung der

Membran als phasen-separiertes, poröses System, die dem hier vorgestellten neuartigen Modell zugrundeliegt.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde ein makrohomogenes Modell für die Kathoden-Katalysatorschicht in PEFC untersucht. Die drei wesentlichen Funktionen wurden dabei berücksichtigt: die Kinetik der Sauerstoff-Reduktion an Katalysator(Pt)|Elektrolyt-Grenzflächen, der Protonen-Transport durch ein Netzwerk aus Elektrolyt-Anteilen, welches in die Schicht eingebettet ist, und die Sauerstoff-Diffusion durch hydrophobisierte Porenräume. Analytische Lösungen des zugehörigen Systems nichtlinearer Differentialgleichungen wurden in relevanten Parameterbereichen angegeben und diskutiert. Unter Zuhilfenahme von numerischen Resultaten können damit wichtige Eigenschaften des Systems und Operationsmoden bestimmt werden. Insbesondere können die Auswirkungen der kinetischen Parameter der Sauerstoffreduktion, der Effekt der Katalysatorschicht-Dicke, die Lage und die Breite des genutzten Anteils der aktiven Schicht, die Abhängigkeit der Leistungs-Charakteristik vom Sauerstoff-Partialdruck usw. angegeben werden. Die Größen, durch welche die Funktion der Schicht kontrolliert wird, wurden in Abhängigkeit von der Komposition parametrisiert. Die Komposition kann z.B. durch die Variation des Elektrolytanteils kontrolliert werden. Es gibt eine Komposition, für die bei vorgegebener Protonenstromdichte die Überpotentialverluste minimal sind. Je größer die Protonenstromdichte ist, desto größer ist der Elektrolytanteil der optimalen Komposition.

SYMBOLS und ABKÜRZUNGEN

Konstanten

Boltzmann-Konstante	$k_B = 1.3806 \times 10^{-23}$	J K ⁻¹
elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$	A s V ⁻¹ m ⁻¹
elektrische Elementarladung	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$	C
Faraday-Konstante	$F = 9.6487 \times 10^4$	C mol ⁻¹
Planck'sche Konstante	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0546 \times 10^{-34}$	J s
Proton-Ruhemasse	$m_p = 1.6726 \times 10^{-27}$	kg
universelle Gaskonstante	$R = 8.3143$	J K ⁻¹ mol ⁻¹

KAPITEL 3 und 4

Griechische Buchstaben

Symbol	Bedeutung	Einheit
α, β, γ	(Kap. 3) Parameter für das Anschwellverhalten	
γ	(Kap. 4) Oberflächenspannung des Wassers in Poren	J m ⁻²
$\delta(x)$	Diracsche Delta-Funktion	
ϵ	dielektrische Konstante (Index p: Polymermaterial)	
ϵ_p	Porosität der trockenen Membran	
θ	Befeuchtungswinkel, hier: $\cos \theta = 1$, vollst. Befeuchtung	
$\Theta(x)$	Heaviside'sche-Sprungfunktion	
λ	Wassergehalt in SO_3^- -Gruppen pro H_2O -Moleküle	
μ	dynamische Viskosität	kg s ⁻¹ m ⁻¹
ξ	inverser Labyrinth-Faktor, hier: $\xi = 1/3$	
ρ	(Kap. 4) mittlerer quadratischer Radius wassergefüllter Poren	nm ²
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	(Kap. 3) Dichte von Wasser	g cm ⁻³
ρ_p	(Kap. 3) Dichte des Polymermaterials (trockener Zustand)	g cm ⁻³
σ	Leitfähigkeit	S cm ⁻¹
$\tilde{\sigma}_w, \tilde{\sigma}_{cw}, \tilde{\sigma}_s, \tilde{\sigma}_{cs}$	Leitfähigkeitsparameter der Zufallsnetzwerk-Elemente (wassergefüllte Poren/Kanäle, trockene Poren/kanäle)	S cm ⁻¹
$\sigma_{bb}, \sigma_{br}, \sigma_{rr}$	Leitfähigkeiten der drei Typen von Porenverbindungen	S cm ⁻¹
$\sigma(w_z)$	lokale Leitfähigkeit	S cm ⁻¹
σ_0	Parameter für w -abh. Leitfähigkeits-Anteil	S cm ⁻¹
σ_r	Restleitfähigkeit	S cm ⁻¹
σ_s	Leitfähigkeit gesättigter Membran	S cm ⁻¹
ϕ	Einfangkoeffizient in Konvektionsterm	
ψ	elektrisches Potential	V
ω	Frequenz des AC-Signals	s ⁻¹

Römische Buchstaben

$C(\omega; w)$	geometrische Membran-Kapazität	
$C_{b/r}$	Kapazitätsparameter wassergefüllter/trockener Poren	
C_c	Kapazitätsparameter der Porenverbindungen	
c_w	Wasserkonzentration	mol l^{-1}
d	Dimension des Systems	
$D(w)$	effektiver Diffusionskoeffizient	
	D_d : Diffusions-Modell	
	D_h : Modell hydraulischer Permeation	
g, G, h, H	Hilfs-Funktionen in Kapitel 4	
$j_{a/c}$	Anoden/Kathoden-seitiger Wasserfluß	A cm^{-2}
$j_{el-osm/hydr/m}$	elektro-osmotischer/hydraulischer/Netto-Wasserfluß	A cm^{-2}
$j_{p/pc}$	Protonen-Stromdichte/kritische Protonen-Stromdichte	A cm^{-2}
j_{ps}	Protonen-Stromdichte, bis zu der Membran gesättigt ist	A cm^{-2}
$\mathcal{J}$	konstanter Parameter, diff.: $\mathcal{J}_d$, hydr.: $\mathcal{J}_h$	A cm^{-2}
$K(w_z)$	lokale Permeabilität, K_s : gesättigte Membran	nm^2
m_p	Masse der trockenen Membran	g
$N(w)$	Gesamtzahl der Membran-Poren	
$N_b(w)$	Zahl wassergefüllter („blauer“) Poren ($N(w=0) = N_0$)	
L	Dicke der Membran	cm
$n(w_z)$	lokaler elektro-osmotischer Koeffizient	
p_{bb}, p_{bb}, p_{bb}	Wahrscheinlichkeiten für die drei Typen elementarer Porenverbindungen im Netzwerk	
$p_{z/a/c}^{c/g/l}$	Kapillardruck (c), Gasdruck (g), Flüssigkeitsdruck (l) (Indizes: z – lokal, a – Anode und c – Kathode)	atm
$p_{\max}^c$	Kapillardruck in den größten Poren	atm
ΔP	Gasdruckdifferenz, $\Delta P = \Delta p^g / p_{\max}^c$, $\Delta p^g = p_c^g - p_a^g$	
q	Konnektivitätsparameter des Porennetzwerkes	
$\mathcal{R}$	differentieller Membran-Widerstand	$\Omega \text{ cm}^2$
r	Porenradius (wassergefüllter Poren)	nm
a	r an Anoden Membran-Grenzfläche	nm
b	r an Kathoden Membran-Grenzfläche	nm
r_c	minimaler Porenradius für Perkolation	nm
$r_{\max}$	maximaler Porenradius	nm
r_z	lokaler Porenradius	nm
r_1	erstes Moment der Porengrößenverteilungs-Funktion	nm
U	Potentialabfall	V
$v(w)$	Volumen einer einzelnen Pore	nm^3
w	Extra-Wassergehalt der Membran, abh. von PSD, $w(r)$, in Gewichts- (Kap. 3) oder Volumenanteilen (Kap. 4)	
$w_{a/L/z}$	lokaler Wassergehalt an Anode/Kathode/bei z	
w_c	Perkolutions-Wassergehalt	
w_s	Sättigungs-Wassergehalt	
x	relativer Anteil wassergefüllter („blauer“) Poren	
x_c	Perkulationsgrenze in x	
$y(\omega; w)$	frequenz- und wassergehaltsabh. komplexe Admittanz	
y_{bb}, y_{br}, y_{rr}	Admittanzen elementarer Porenverbindungen	
z	laterale Koordinate	cm

KAPITEL 5

Griechische Buchstaben

α_c	Transferkoeffizient der O ₂ -Reduction an Pt	
γ	Hilfsvariable, $\gamma = (i^* I / j_0^2) \exp(\eta/b)$	
δ_{eff}	Dicke des aktiven Teils der Kathode (O ₂ -Versorgung)	μm
$\epsilon = g^{-1}$	Hilfsvariable	
η	lokales Überpotential, Potentialdifferenz zwischen Elektrolytphase und Elektrodenphase	V
η_0	Katalysatorschicht-Überpotential ($= \eta(z = 0)$)	V
Θ	Heaviside'sche Sprungfunktion	
ϑ	Porenvolumenanteil am Katalysatorschicht-Gesamtvolumen	
ν	Exponent im Ausdruck für i^*	
σ	Protonen-Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht, $\sigma = \sigma_{\text{el}}/l$	S cm ⁻²
σb	Parameter der Protonen-Leitfähigkeit	A cm ⁻²
σ_{el}	spezifische Protonen-Leitfähigkeit der Katalysatorschicht	S cm ⁻¹
σ_s	Protonen-Leitfähigkeit gesättigten Schicht	S cm ⁻²
ϕ_c	elektrisches Potential der Kohlephase	V
ϕ_{el}	elektrisches Potential der Elektrolytphase	V

Römische Buchstaben

b	Tafel-Steigung	V
c_{H^+}	Protonen-Konzentration (konstant)	mol l ⁻¹
$c_{\text{O}_2}^*$	Sauerstoff-Konzentration an Katalysatorschicht Gasversorgerschicht-Grenzfläche	mol l ⁻¹
D^0	effektive Sauerstoff-Diffusionskonstante	cm ² s ⁻¹
F	Faraday-Konstante, $F = 96487 \text{ A s mol}^{-1}$	
g	dimensionsloser Parameter, Verhältnis des O ₂ -Diffusions-Parameters zum Parameter der Protonen-Leitfähigkeit	
i	dimensionslose Protonen-Stromdichte, $i = j/j_0$	
I	Parameter der Sauerstoff-Diffusion, $I = \frac{4FP_T D^0}{RTl}$	A cm ⁻²
I_{ref}	I für Referenzschicht, für welche Variation der Dicke betrachtet wird	A cm ⁻²
I_s	I für Schicht, die keinerlei PFSI enthält	A cm ⁻²
i^*	Austauschstromdichte-Parameter, $i^* = FS_0 l k^* (c_{\text{H}^+})^\nu c_{\text{O}_2}^*$	A cm ⁻²
i_s^*	optimale Austausch-Stromdichte	A cm ⁻²
$j_p(z)$	lokale Protonen-Stromdichte	A cm ⁻²
j_0	Protonen-Stromdichte bei $z = 0$	A cm ⁻²
j_{O_2}	Sauerstoff-Fluß	A cm ⁻²
k	Parameter für Reskalierung der Schichtdicke	
k^*	Ratenkonstante der elektrochemischen Reaktion	cm s ⁻¹ (mol l ⁻¹) ^{-ν}
l	Katalysatorschicht-Dicke	μm
$\tilde{l} = l/k$	reskalierte Dicke	μm
l_c	Reaktions-Penetrations-Tiefe (H ⁺ -Transporthemmungen)	μm
l_{ref}	Dicke der Referenzschicht	μm
n_t	Zahl der transferierten Elektronen beim ratenbegrenzenden Schritt	
$\mathcal{P}$	bedingte Wahrscheinlichkeit: Pt PFSI-Platz gehört zum unendlich ausgedehnten Cluster der PFSI-Bestandteile	
$P_T, P_{\text{O}_2}(z)$	totaler Gasdruck (konstant), Sauerstoffpartialdruck	atm
$p_T, p(z)$	normierter totaler Gasdruck und Sauerstoffpartialdruck	
s	kritischer Exponent in $\mathcal{P}$	
S_0	spezifische Oberfläche der Pt PFSI-Kontaktbereiche	cm ⁻¹
t	kritischer Exponent in Perkulations-Gesetz	
T	Temperatur	K
V	Volumen der Katalysatorschicht	cm ³
V_v	gesamtes Porenvolumen	cm ³
X	Elektrolyt-Volumenanteil in der Schicht	
x	Anteil PFSI-gefüllter Poren	
x_c	kritischer Anteil PFSI-gefüllter Poren (Perkulations-Grenze)	
x_m	Parameter in Ausdruck für $\mathcal{P}$	
y	dimensionslose Koordinate, $y = (j_0/I)(1 - z^*)$	
z	laterale Koordinate in Kathoden-Katalysatorschicht	μm
z^*	auf l normierte laterale Koordinate, $z^* = z/l$	

Abkürzungen

AFC	A lkaline F uel C ell
C	Kohlenstoff
DMFC	D irect M ethanol F uel C ell
Dow [®]	experimentelle PFSI-Membran von Dow Chemicals
EMA	E ffective M edium A pproach
EW	E quivalent W eight (in g trockenes Polymer pro Mole von Ionenaustauschplätzen)
Flemion [®]	experimentelle PFSI-Membran von Asahi Glass
H ⁺	Proton
IEC	I on E xchange C apacity, EW ⁻¹
IEM	I on E xchange M embrane
MCFC	M olten C arbonate F uel C ell
Nafion [®]	kommerzielle PFSI-Membran von Du Pont de Nemours
N ₂	Stickstoffmolekül
O ₂	Sauerstoffmolekül
ORR	O xygen R eduction R eaction
PAFC	P hosphoric A cid F uel C ell
PEFC	P olymer E lectrolyte F uel C ell
PEM	P olymer E lectrolyte M embrane
PFSI	P erfluorinated S ulfonic A cid I onomer
PSD	P ore S ize D istribution
Pt	Platin, Katalysator
PTFE	P oly T etra F luoro E thylene (Teflon)
REV	R epresentative E lementary V olume
SOFC	S olid O xide F uel C ell

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung, Aufgabenstellung und Konzepte	1
1.1	Energieversorgung der Zukunft	1
1.2	Funktionsprinzip von Brennstoffzellen	5
1.3	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC)	8
1.4	Schwerpunkte und Ziele dieser Arbeit	10
1.5	Theoretische Konzepte	11
2	Polymer-Elektrolyt-Membranen	15
2.1	Überblick	15
2.2	Morphologische Struktur	17
2.3	Ladungsverteilung und Mobilität in Poren	23
2.4	Klassifizierung	33
2.5	Membranmodifikation	35
3	Zufallsnetzwerk-Modell für PEM	39
3.1	Grundlagen	39
3.1.1	Einführung	39
3.1.2	Welche Phänomene werden beobachtet?	40
3.1.3	Charakterisierung des Modells	41
3.1.4	Zielsetzung, Ansatz und Überblick	42
3.1.5	Übersicht	44
3.2	Das Modell	45

3.2.1	Leitfähigkeiten der Netzwerkelemente	45
3.2.2	Verbindungen zwischen Poren	46
3.3	Zufallsnetzwerk-Theorie	47
3.3.1	Verteilung der Porenverbindungen	47
3.3.2	Näherung eines effektiven Mediums (EMA)	47
3.3.3	Frequenz-Dispersion und imaginäre Admittanz	50
3.4	Basisausdrücke für die Membranleitfähigkeit	51
3.4.1	Elementare Leitfähigkeiten	51
3.4.2	Diskussion der Temperatur- und x -Abhängigkeit	54
3.5	Modell für das Anschwellverhalten	55
3.6	Resultate	60
3.6.1	DC-Leitfähigkeit	61
3.6.2	AC-Admittanz	62
3.7	Diskussion und Vergleich mit Experimenten	67
4	Wasserhaushalt in PEM	71
4.1	Problemstellung	71
4.1.1	Einführung	71
4.1.2	Bisherige Untersuchungen	72
4.1.3	Ansatz	74
4.2	Wasserhaushalts-Modell	76
4.2.1	Das System	76
4.2.2	Membran-Eigenschaften	77
4.2.3	Grundgleichungen	80
4.2.4	Lösung	83
4.2.5	Analytische Ausdrücke	87
4.3	Parametrisierung der Membraneigenschaften	88
4.3.1	Porengrößen-Verteilungsfunktion	88
4.3.2	Elektro-osmotischer Koeffizient	91

4.4	Resultate und Diskussion	92
4.4.1	Effekte der PSD	92
4.4.2	δ -Funktions-förmige PSD	94
4.4.3	Weitere Effekte in Strom-Spannungskurven	96
4.4.4	Wassergehalts-Profile	97
4.4.5	Abschätzung für $\mathcal{J}$	99
4.5	Effekt des Gasdrucks — Wassermanagement	100
4.5.1	Gesättigte Membran	101
4.5.2	Dehydratisierungs-Effekte	102
4.6	Konvektionsterm	104
4.7	Vergleich mit dem Diffusionsmodell	106
4.7.1	Grundgleichungen	107
4.7.2	Diskussion des Modells	108
4.7.3	Hydraulische Permeation vs. Diffusion	109
4.7.4	Membran-Widerstand	111
4.8	Fazit	113
5	Kathoden-Katalysatorschicht	117
5.1	Einleitung	117
5.1.1	Herstellungsverfahren und experimentelle Diagnostik	118
5.1.2	Struktur und Funktionalität	120
5.2	Das Modell	123
5.3	Bereich kleiner Überpotentiale	127
5.4	Große Überpotentiale	129
5.4.1	Grundgleichungen in dimensionsloser Form	129
5.4.2	Allgemeine Lösung	130
5.4.3	Grenzfall mit schneller O_2 -Diffusion	131
5.4.4	Grenzfall mit schnellem Protonen-Transport	133
5.5	Resultate und Diskussion	134

5.5.1	Leistungs-Charakteristik in drei Fällen	135
5.5.2	Allgemeine Merkmale der Polarisationskurven	139
5.5.3	Optimale Dicke der Katalysatorschicht	140
5.5.4	Abschätzungen der Parameterwerte	142
5.6	Kompositions-Abhängigkeit	143
5.6.1	Perkolations-Eigenschaften	144
5.6.2	Polarisationskurven	148
5.6.3	Vergleich mit experimentellen Daten	149
5.7	Fazit	150
6	Zusammenfassung und Bewertung	153
6.1	Zusammenfassung	153
6.2	Bewertung der Resultate	156
A	Analytische Ausdrücke: Gasdruck	163
A.0.1	Lineare Approximation für die Permeabilität	163
A.0.2	Konstante Permeabilität	164
B	Konvektion vs. Diffusion	165
	Literaturverzeichnis	167
	Danksagung	177

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aufbau einer Brennstoffzelle	5
1.2	PEFC-Prinzip	8
2.1	Nafion: Chemische Struktur	17
2.2	Protonen-Konzentrationsverteilung	25
2.3	Elektro-osmotische Mobilität	28
2.4	Arrhenius-Plot für trockene Membran	31
3.1	Netzwerk-Modell	41
3.2	Wasserumgebungen in Poren	43
3.3	Arten elementarer Porenverbindungen	46
3.4	Arrhenius-Plots bei verschiedenen x	54
3.5	Leitfähigkeit als Funktion von x	55
3.6	Anschwellverhalten	59
3.7	Leitfähigkeit als Funktion von w	62
3.8	Kapazität als Funktion von x	64
3.9	Kapazität als Funktion von ω	65
3.10	Impedanzspektren	66
3.11	Vergleich mit experimentellen Daten	67
4.1	Wasserhaushalts-Modell	77
4.2	Poren-Größen-Verteilung (PSD)	90
4.3	Effekt der PSD auf Leistungs-Charakteristik	93

4.4	Weitere Effekte in der Leistungs-Charakteristik	96
4.5	Stationäre Wassergehalts-Profile	98
4.6	Wasserhaushalt — Druckgradient (A)	103
4.7	Wasserhaushalt — Druckgradient (B)	103
4.8	Konvektionsterm: effektive Leitfähigkeit	106
4.9	Hydraulische Permeation vs. Diffusion: Transportkoeffizienten	110
4.10	Hydraulische Permeation vs. Diffusion: Leistungs-Charakteristik	111
4.11	Differentieller Membran-Widerstand	112
5.1	Katalysatorschicht-Modell	121
5.2	j_p -Profile im kinetischen Regime	128
5.3	Resultate: schneller Protonen-Transport	135
5.4	Resultate: gemischte Kinetik	136
5.5	Resultate: schneller O_2 -Transport	137
5.6	O_2 -Partialdruck bei $z^* = 0$	138
5.7	Schichtdicken-„Phasendiagramm“	142
5.8	Polarisationskurven (realistische Parameter)	143
5.9	Parametrisierung der Kompositionsabhängigkeit	146
5.10	Polarisationskurven: Effekt der Komposition	148
5.11	Komposition: Effekt der Schichtdicke	149
5.12	Komposition: Vergleich mit experimentellen Daten	150

Tabellenverzeichnis

1.1	Brennstoffzellentypen	4
1.2	Perkulationsgrenzen	13
2.1	Poren-Parameter	26
2.2	Experimentelle Methoden	37
4.1	PSD-Parameter	91
4.2	Parameter für Berechnung der Leistungs-Charakteristik	93

Kapitel 1

Einleitung, Aufgabenstellung und Konzepte

1.1 Energieversorgung der Zukunft

Man stelle sich vor: Autos fahren nahezu lautlos und abgasfrei über die Straßen, sie werden mit Wasserstoff betankt, der hocheffizient in Antriebsenergie umgewandelt wird, und als einziges Produkt, welches an die Umwelt abgegeben wird, entsteht Wasser. Anderenorts wird die Energie für den häuslichen und industriellen Bedarf in überschaubaren, dezentralen Einheiten mit geringem Wartungsaufwand erzeugt. An einigen Orten sind diese Einheiten an solare Energiewandler gekoppelt, mit denen zusammen sie vollkommen autarke Energieversorgungssysteme bilden.

Was hier vielleicht noch anmutet wie Projektionen in eine ferne Zukunft, ist bereits seit geraumer Zeit Gegenstand moderner Energieforschung. In der Tat befinden sich diese Forschungsbereiche bereits in einem fortgeschrittenen Stadium. Prototypen des abgasfreien Autos sind zum Beispiel bei Daimler-Benz in der langjährigen Erprobung. Diese Autos werden angetrieben von *Brennstoffzellen*.^{*} Bereits 1965 beim Flug von Gemini-Titan wurden Brennstoffzellen zur Erzeugung elektrischer Energie benutzt. Seitdem zählen sie zur Standardausrüstung der Raumfahrtmissionen und sie haben dabei ihre Zuverlässigkeit erwiesen. Im Forschungszentrum Jülich wird seit einigen Jahren ein

^{*}Die Erfindung von Brennstoffzellen geht zurück auf Sir William R. Grove im Jahre 1839, d.h. vor mehr als 150 Jahren.

autarkes Energieversorgungssystem („Phoebus“) erprobt. Kernstück der Anlage ist eine Photovoltaik-Anlage. Zur temporären Energiespeicherung und -rückgewinnung wird ein kombiniertes System aus Batterien sowie Elektrolyse- und Brennstoffzelleneinheiten eingesetzt. Auf kleinerem Maßstab werden Mini-Brennstoffzellen zum Beispiel zur Energieversorgung von Notebooks erprobt (Fraunhofer-Institut für solare Energiesysteme, Freiburg).

Es gibt eine Reihe weiterer Nischenanwendungen, welche bereits erfolgreich die Brennstoffzellentechnologie nutzen oder eine solche Nutzung für die Zukunft vorsehen. Der gegenwärtig zweifellos interessanteste Bereich mit sehr guten Zukunftsperspektiven für die Brennstoffzellen-Technologie ist die *Automobilindustrie*. Inzwischen gibt es diesbezügliche Aktivitäten bei praktisch allen führenden Automobilherstellern.

Die drei Träger der Energieversorgung sind:

Fossile Energieträger. Diese werden genutzt bei der konventionellen Energieerzeugung in Verbrennungsmotoren (mobiler Sektor) und in thermischen Kraftwerken. Die großen Ungunstfaktoren sind der Treibhauseffekt, der durch das bei der Verbrennung entstehende CO_2 angetrieben wird, lokale Umweltprobleme (Ozon, Smog) und der unwiderbringliche Verbrauch kostbarer Rohstoffe, die als Ausgangsmaterialien für viele wichtige Erzeugnisse der Pharma- und Kunststoffindustrie unersetzbar sind. Der entscheidende Vorteil ist die mittelfristig gesicherte leichte Verfügbarkeit.

Kernenergie. Die Technologie zur Nutzbarmachung ist hochentwickelt, jedoch außerordentlich anspruchsvoll, und deshalb mit unabwägbaren Risiken und einem großen Mißbrauchspotential behaftet. Das Problem der Zwischen- und Endlagerung radioaktiver Abfälle ist ungelöst. Diese Faktoren führen zu einer mangelnden gesellschaftlichen Akzeptanz. Vorteil ist die langfristig gesicherte Verfügbarkeit.

Regenerative Energien. Die Energieerzeugung ist unwirtschaftlich. Die Energiekosten sind vergleichsweise hoch. Es existieren nur geringe Kapazitäten. Dies ist jedoch weniger ein Problem der Verfügbarkeit, als vielmehr ein Problem der Verfügbarmachung. Das theoretische Potential regenerativer Energien übersteigt bei weitem den weltweiten Bedarf. Das existierende wirtschaftliche Potential liegt jedoch zur Zeit praktisch bei null.

Die Prognose eines weltweit wachsenden Energiebedarfs (selbst bei rationeller Nutzung) sowie das Streben nach ökonomischem Wachstum (oder zumindest Stabilität) stehen dem Grundbedürfnis nach Gesundheit, dem Ziel der Erhaltung der Natur und der Wahrung einer Perspektive für zukünftige Generationen gegenüber. Dieser Konflikt birgt

die Chancen für regenerative, nachhaltige Energietechniken, falls es durch Forschung und Entwicklung gelingt, deren Konkurrenzfähigkeit mit den am Markt dominierenden Alternativen zu erreichen.

Bei einem langsamen Umstellungsprozeß vom heutigen Energieversorgungskonzept, in welchem die Hauptlast von fossilen Energieträgern und von der Kernenergie getragen wird, auf zukünftige Konzepte mit einem großen Gewicht regenerativer Energien könnte die Brennstoffzellentechnologie eine Schlüsselrolle spielen. Diese Prognose stützt sich auf *eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften*. So haben Brennstoffzellen ihre *Zuverlässigkeit* und *Langzeitstabilität* in der Vergangenheit bereits unter Beweis gestellt. Sie besitzen sehr hohe theoretisch erreichbare *Wirkungsgrade*, da sie nicht der Carnot-Beschränkung thermischer Energiewandler unterliegen — chemische Energie wird direkt in elektrische Energie umgewandelt. Brennstoffzellenstapel besitzen einen *modularen Aufbau*. Dies prädestiniert Brennstoffzellen für eine *flexible* und *bedarfsgerechte* Anlagenauslegung. Brennstoffzellen können mit einer Reihe verschiedener *Brennstoffe* betrieben werden. Beim Betrieb mit reinem Wasserstoff ist die Brennstoffzelle absolut *emissionsfrei*, nur Wasser entsteht. Beim Betrieb mit Kohlenwasserstoffen als Brennstoff (z.B. Methanol) könnten die gegenwärtigen Emissionsniveaus von Verbrennungsmotoren durch den Einsatz von Brennstoffzellen immerhin enorm unterschritten werden [Schm96]. Restriktive gesetzmäßige Festlegungen von Emissionsgrenzwerten und eine angemessene Besteuerung des Energieverbrauchs könnten die Einführung von Brennstoffzellenfahrzeugen forcieren.

Ein weiterer Vorteil ist die Vielzahl verschiedener Brennstoffzellentypen mit unterschiedlichem Aufbau und unterschiedlichen Betriebsparametern. Im Prinzip ist der Aufbau aller Brennstoffzellen mit *Anode* (Brennstoff-Oxidation), *Elektrolyt* (Ionenleiter) und *Kathode* (Reduktion durch Oxidans, im einfachsten Fall Sauerstoff) identisch. Die Kriterien für die Klassifizierung von Brennstoffzellen-Systemen richten sich nach dem Temperaturbereich, der Art des verwendeten Elektrolyts und dem eingesetzten Brennstoff [Blo94, Kor96]. Da der Ionentransport eine entscheidende Bedeutung für die Betriebsbedingungen hat, werden die verschiedenen Brennstoffzellentypen nach dem Elektrolyt benannt.

Eine Übersicht der modernen Brennstoffzellentypen wird in Tab. 1.1 präsentiert. Hier werden die üblichen Abkürzungen für alkalische (**Alkaline Fuel Cell**, **AFC**), Polymer-Elektrolyt- (**Polymer Electrolyte Fuel Cell**, **PEFC**), Phosphorsäure- (**Phosphoric Acid Fuel Cell**, **PAFC**), Karbonatschmelze- (**Molten Carbonate Fuel Cell**, **MCFC**) und oxidkeramische Brennstoffzellen (**Solid Oxide Fuel Cell**, **SOFC**) benutzt.

In Niedertemperatur-Brennstoffzellen (PEFC) können kohlenstoffhaltige Brennstoffe nur mit einem hohen Aufwand für die Gasreinigung (Unterdrückung der CO-Anteile)

Typ	AFC	PEFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolyt	Lauge (KOH 30%)	Polymer (PFSI)	Säure (H ₃ PO ₄ 95%)	Schmelze (Li _{2-x} K _x CO ₃)	Keramik (ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃)
Ion	OH ⁻	H ⁺ (nH ₂ O)	H ⁺ (nH ₂ O)	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Matrix	Asbest	keine	PTFE-SiC	PTFE-SiC	keine
Temperatur	60-90°C	50-80°C	160-220°C	620-660°C	800-1000°C
Brennstoffe	H ₂	H ₂ , CH ₃ OH	H ₂ , {CH ₄ }	CH ₄ , CO, H ₂	CH ₄ , CO, H ₂
Anode	Ag	Pt(Ru)/C	Pt/C	Ni-LiCrCO ₂	Ni/ZrO ₂
Kathode	Ni	Pt/C	Pt/C	LiFeO ₂	La _{1-x} Sr _x MnO ₃
Effizienz	50-60%	50-60%	55%	60-65%	55-65%
Anwen- dungen	Raumfahrt Traktion	Raumfahrt Traktion	Stromerz. (stationär) Traktion	Stromerz. (stationär)	Stromerz. (stationär)

Tabelle 1.1: Moderne Brennstoffzellentypen und ihre wichtigsten Eigenschaften.

verwendet werden. Außerdem müssen Edelmetallkatalysatoren für die Aktivierung der Durchtrittsreaktionen eingesetzt werden. Eine Variation der PEFC stellt die DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) dar. Bei prinzipiell gleichem Aufbau wie die PEFC wird in der DMFC Methanol zusammen mit Wasser direkt an der Anode umgesetzt. Die flüssigen Elektrolyte in AFC, PAFC und MCFC erfordern eine Stützmatrix. Die Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC, MCFC) sind toleranter bezüglich des Brenngases. Neben H₂ kann auch CO direkt umgesetzt werden. Auch Methan kann unter Zuführung von Wasser in diesen Typen als Brennstoff eingesetzt werden: Das CH₃OH/H₂O-Gemisch wird unter Nutzung der Hochtemperaturabwärme intern zu H₂, CO und CO₂ reformiert. Durch die hohen Temperaturen sind die Materialien in diesen Brennstoffzellen allerdings einer großen Belastung ausgesetzt.

Im Bereich mobiler Anwendungen (Pkw, Busse) konnten die Wirkungsgradvorteile von PEFC und AFC gegenüber Verbrennungsmotoren, insbesondere im Teillastbetrieb, bereits demonstriert werden. Der PEFC werden hier die besten Chancen eingeräumt. Bei Betrachtung der gesamten Energiekette kann ein um 50% höherer Wirkungsgrad gegenüber einem Dieselmotor mit einem Verbrauch von 4 l auf 100 km erreicht werden. Für die Wettbewerbsfähigkeit von Brennstoffzellenantrieben ist es jedoch erforderlich, die *Materialkosten* enorm zu senken. Ein Teil dieser Kostensenkung ist sicherlich durch Großserienfertigung erreichbar. Der wichtigste Aspekt der Kostensenkung ist jedoch die *Materialforschung*, d.h. die Suche nach Materialien, die die gewünschten Eigenschaften aufweisen, aber erheblich billiger hergestellt werden können als die zur Zeit verfügbaren Materialien [Noe96].

Im folgenden wird die Funktionsweise einer *Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle* mit einem *protonenleitenden* (sauren) Elektrolyt (PEFC oder PAFC) erklärt.

1.2 Funktionsprinzip von Brennstoffzellen

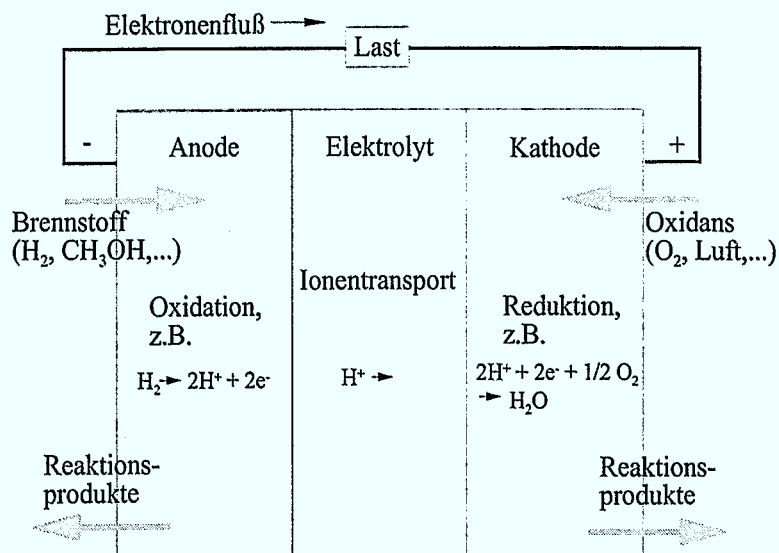


Abbildung 1.1: *Prinzipieller Aufbau und Elementarprozesse von Brennstoffzellen.*

Zwei Vergleiche können helfen, das Prinzip der Brennstoffzelle anschaulich zu erläutern: (1.) Die große Energiemenge, die bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff frei wird, entlädt sich bei der ungezügelter Reaktion mit freiem Kontakt der Reaktanden in einem spektakulären Knall (*Knallgasreaktion*). Die gleiche Reaktion läuft in der

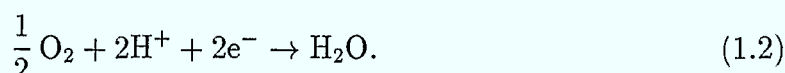
Brennstoffzelle unter gezügelten Bedingungen ab.

(2.) Die prinzipielle Funktionsweise einer Brennstoffzelle, deren Aufbau in Abb. 1.1 skizziert ist, ist ähnlich derjenigen einer Batterie. Im Gegensatz zur Batterie mit einem begrenzten Energievorrat ist die Brennstoffzelle jedoch ein offenes System mit einer kontinuierlichen Brennstoffzuführung.

In der Brennstoffzelle laufen im Prinzip die umgekehrten Vorgänge wie bei der Elektrolyse ab. An der *Anode* findet die *Oxidation* des Wasserstoffs (oder eines anderen Brennstoffs, siehe oben) statt. Die dabei freiwerdenden Elektronen wandern durch das Elektrodenmaterial in den elektrischen Leiter ab. Darüber gelangen die Elektronen zur *Kathode*, an der sie den dort herangeführten Sauerstoff *reduzieren*. Zwischen den Elektroden befindet sich der *Elektrolyt*, im vorliegenden Fall ein Protonenleiter, durch den die Protonen von der Anode zur Kathode gelangen. Dort bilden sie zusammen mit dem Sauerstoff und den Elektronen *Wasser*. Die beiden Teilreaktionen sind somit die *Anodenreaktion*



und die *Kathodenreaktion*



Bezogen auf die Menge der beteiligten Moleküle entsteht bei der *Nettoreaktion*



die gleiche Energiemenge wie bei der Knallgasreaktion. Durch die räumliche Trennung der beiden Teilreaktionen und die separate Führung von Elektronen und Protonen kann ein Teil der verfügbaren Reaktionsenergie in Arbeit umgewandelt werden, falls eine Last in den elektrischen Leiter eingebracht wird. Auf diese Weise wird die *chemische* Energie der Nettoreaktion *direkt* in *elektrische* Energie umgewandelt. Der Umweg über thermische und mechanische Energie bei der konventionellen Erzeugung elektrischer Energie wird übersprungen. Es gibt infolgedessen keine Carnot-Begrenzung des Wirkungsgrades.

Theoretische reversible Wirkungsgrade η_{rev} von Brennstoffzellen sind allein abhängig von den Reaktanden und den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck). η_{rev} ergibt sich aus

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-n_t F E}{-n_t F E + T \Delta S}, \quad (1.4)$$

mit der Änderung der Gibbs'schen freien Energie

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S. \quad (1.5)$$

Die elektromotorische Kraft der Reaktion ist

$$E = -\frac{\Delta G}{n_t F},$$

wobei n_t die Zahl der übertragenen Elektronen ist. Bei Reaktionsablauf nach Gl.(1.3) ist $n_t = 2$. ΔH ist die Änderung der Enthalpie. Für energieverzeugende Systeme sind ΔG und ΔH negativ. Falls die Zahl der Moleküle in der Gasphase (translatorische Freiheitsgrade) bei der Reaktion zunimmt, ist die Entropieänderung ΔS positiv. In diesem Fall ist η_{rev} größer als 100%.

Bei der Reaktion nach Gl.(1.3) nimmt jedoch die Zahl der Mole gasförmiger Komponenten von den Edukten zu den Produkten hin ab. η_{rev} ist deshalb kleiner als 100%. Falls als Produkt flüssiges Wasser entsteht, ist die reversible elektromotorische Kraft der Reaktion $E^0 = 1.23 \text{ V}$ und $\eta_{\text{rev}} = 0.83\%$ (bei 25°C , Standardbedingungen). Falls als Produkt Wasserdampf entsteht, ist $E^0 = 1.18 \text{ V}$ und $\eta_{\text{rev}} = 0.95\%$ (ebenfalls bei 25°C). Die reversible elektromotorische Kraft (offene Klemmenspannung) der Zelle variiert gemäß

$$E\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) = E^0\left(\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2}\right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{[\text{H}_2][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{H}_2\text{O}]} \right)$$

mit den Konzentrationen der beteiligten Spezies und mit der Temperatur. In einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle nimmt die offene Klemmenspannung mit zunehmender Temperatur ab, da $\Delta S < 0$ ist, vgl. Gl.(1.5).

Im Idealfall kann die gesamte reversible Zellspannung an der äußeren Last abgegriffen werden. Unter realen Brennstoffzellenbedingungen mit Stromfluß existieren jedoch eine Reihe von Ursachen für *Spannungsverluste*. Diese sogenannten *Über- oder Polarisationsspannungen* entstehen durch die begrenzte Kinetik der Elektrodenreaktion in den Elektroden, durch Ohm'sche Verluste beim Protonentransport im Elektrolyt sowie durch Diffusionsverluste beim Reaktanden-Transport zu den Reaktionsplätzen.

Während die Beschreibung der thermodynamischen Grundlagen für die verschiedenen Brennstoffzellentypen sehr ähnlich ist, gibt es bei der Beschreibung der Überspannungen große Unterschiede. Hier wirken sich spezifische Materialeigenschaften, spezielle Designs oder Kompositionen von Elektroden und Elektrolyten, Betriebsbedingungen und Variationen im Herstellungsverfahren aus. Einige wichtige dieser Aspekte wurden für einen bestimmten Brennstoffzellentyp, die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, in dieser Arbeit untersucht. Diese werden im folgenden Abschnitt daher ausführlicher vorgestellt.

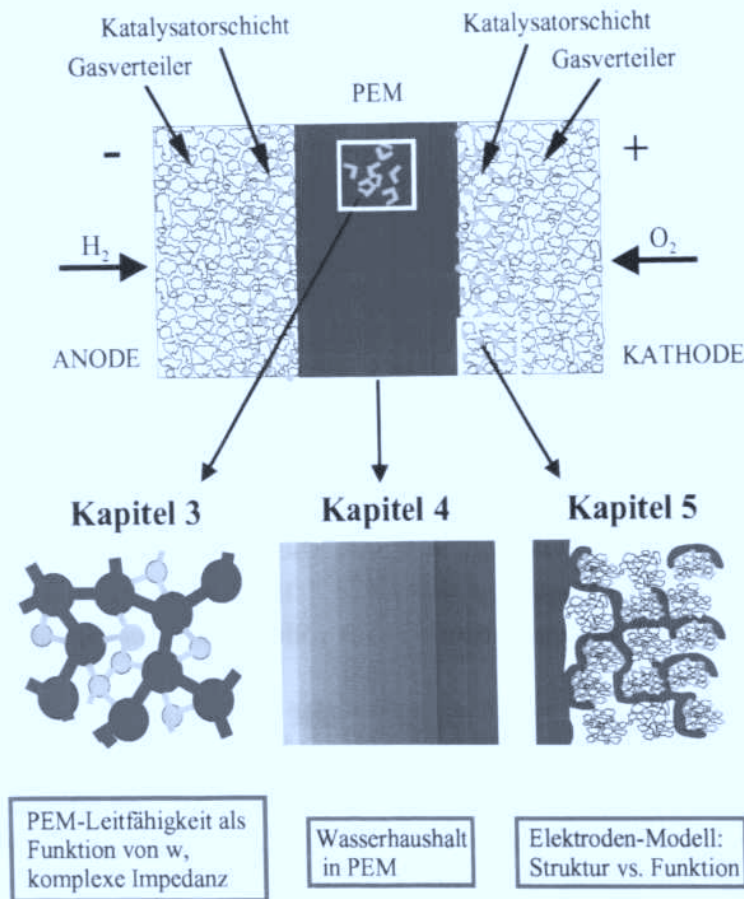


Abbildung 1.2: Aufbau und Funktionsprinzip einer PEFC. Veranschaulichung der drei Problemstellungen, die in den Kapiteln 3, 4 und 5 betrachtet werden.

1.3 Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC)

Der Aufbau einer PEFC ist in Abb.1.2 schematisch dargestellt. Polymer-Elektrolyt Membranen (PEM), 50 bis 200 μm dick, besitzen nicht nur eine gute Protonenleitfähigkeit, sondern auch eine gute mechanische Stabilität und eine wichtige Funktion als Separator zwischen den anoden- und kathodenseitigen Gasräumen. Die heutzutage gebräuchlichen Membran-Elektrolyte sind perfluorierte, schwefelsaure Ionomere (PFSI). Die aufwendigen Syntheseverfahren der Fluorchemie sind jedoch für einen inhärenten Nachteil dieser Elektrolyte verantwortlich: Die derzeitigen Kosten der kommerziell erhältlichen Nafion[®]-Membranen von Du Pont de Nemours belaufen sich auf ca. US \$ 800 m^{-2} . Bezogen auf die Leistung verursacht somit allein der Elektrolyt Kosten von

US \$ 100 bis 200 pro kW.

Auf beiden Membranseiten befinden sich poröse Gasdiffusionselektroden, die aus jeweils einer aktiven Katalysatorschicht und einer Gasverteilerschicht bestehen. Die Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) bildet das Kernstück der PEFC.

Die Schlüsselvariable für die Funktion von PEM ist der *Wassergehalt*. Eine detaillierte Beschreibung der bekannten elektrophysikalischen Eigenschaften von PEM wird in **Kapitel 2** vorgestellt. Da eine ausreichende Befeuchtung die notwendige Voraussetzung für einen guten Membranbetrieb ist, sind die möglichen Betriebstemperaturen auf den Bereich $\lesssim 100^\circ\text{C}$ beschränkt. Eine typische Betriebstemperatur für PEFC ist 80°C . Einerseits sind die PEFC durch den Betrieb bei niedrigen Temperaturen und durch die Dank des Polymer-Elektrolyts erzielbaren hohen Leistungsdichten von 700 W pro kg und 1000 W pro Liter (Ballard Power Systems, Inc., 1995) für den Bereich mobiler Anwendungen geradezu prädestiniert. Hinzu kommen als vorteilhafte Eigenschaften die kurzen Startzeiten und die hohe Dynamik bei Lastwechseln. Andererseits erzeugen die notwendige Befeuchtung sowie die niedrigen Betriebstemperaturen jedoch auch eine Reihe von Problemen:

Membran-Befeuchtung. Im PEFC-Betrieb muß eine ausreichende Befeuchtung der Membran gewährleistet werden oder es müssen Membranen entwickelt werden, die auch bei niedrigem Wassergehalt eine gute Protonenleitfähigkeit besitzen. Dieses Problem ist sehr vielschichtig. Es betrifft sowohl grundlegende mikroskopische Aspekte des Protonen-Transfers in wasserenthaltenden Systemen, Aspekte des gekoppelten Protonen- und Wassertransports in porösen Medien, Aspekte der Membranentwicklung (Polymerphysik, -chemie) als auch verfahrenstechnische Aspekte mit dem Ziel herauszufinden, wie durch eine geeignete Peripherie der Wasserhaushalt in der Membran reguliert werden kann.

Katalysator. Ausreichende Reaktionsraten in den Elektroden von PEFC, insbesondere in der Kathode, werden aufgrund der niedrigen Betriebstemperaturen nur mit Platin (Pt) als Katalysator erreicht. Zuverlässiger, langzeitstabiler PEFC-Betrieb wurde in der Vergangenheit mit sehr hohen Pt-Belegungen von 4 mg Pt cm^{-2} in der Kathode erzielt. Dies erzeugte Pt-Kosten von allein ca. US \$ 300 pro kW. Die Zielvorgabe des Department of Energy der USA zum Beispiel sieht jedoch Gesamtsystem-Kosten von US \$ 30 pro kW als akzeptabel für zukünftige Generationen von Brennstoffzellen-Pkw an [DOE93]. Die Reduzierung des Pt-Anteils ist deshalb ein vorrangiges Ziel von Forschung und Entwicklung. Beachtliche Erfolge wurden bereits erzielt, vgl. **Abschnitt 5.1.1**.

Elektroden-Struktur. Die Elektroden von PEFC besitzen eine komplizierte Dreiphasen-Struktur, bestehend aus Elektroden-Material (Platinkohle), Elektrolyt-Material (PFSI-Anteile) und Gasporen. Die Optimierung dieser Struktur, der Komposition und der Schichtdicke ist ebenfalls Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Außerdem müssen auch in den Elektroden Maßnahmen zur Regulierung des Wasserhaushalts ergriffen werden. Während in der Anode durch zu geringen Wassergehalt und daraus resultierender schlechter Protonen-Leitfähigkeit Probleme entstehen können, besteht das Problem in der Kathode darin, für den Abtransport des Produktwassers zu sorgen, um die Überflutung der porösen Struktur und die dadurch verursachte Behinderung des Gastransports zu vermeiden.

Brennstoff. Bei der niedrigen Betriebstemperatur ist es außerordentlich wichtig, daß auf der Anodenseite der Brennstoff als möglichst reiner Wasserstoff zugeführt wird. Verunreinigungen von 100 ppm CO können bereits zur Vergiftung des Katalysators, d.h. zur Besetzung von Pt-Plätzen mit CO, führen. Es werden sowohl neue oder modifizierte, CO-resistente Katalysatoren [Ian94] als auch Möglichkeiten zur Reduzierung des CO-Anteils im Brenngas erforscht. Falls die PEFC mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden soll, ist eine Gasreinigung erforderlich.

Eine Schlüsselrolle bei der PEFC-Forschung nimmt die Membranentwicklung ein. Wenn es zum Beispiel gelänge, protonenleitende Membranen für den Betrieb bei höheren Temperaturen ($\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu entwickeln [Alb97], könnten auf einen Schlag mehrere Probleme gelöst werden. Wegen der höheren Temperatur könnte dieser Elektrolyt kein flüssiges Wasser enthalten. Das Problem der Befeuchtung und der Wasserhaushalts-Regulierung würde folglich nicht auftreten. Die Reaktionskinetik könnte entscheidend besser sein, weniger noble Katalysatoren könnten benutzt werden und die CO-Toleranz der Anode würde stark verbessert.

1.4 Schwerpunkte und Ziele dieser Arbeit

In dieser Arbeit wurden ausschließlich wasserführende PFSI-Membranen als Elektrolyt untersucht. Eine detaillierte Beschreibung von der chemischen Struktur des Polymers über die morphologische Struktur bis hin zu den Transporteigenschaften wird in **Kapitel 2** gegeben. Darauf aufbauend wurden für einige wichtige der zuvor beschriebenen Probleme eigene Modelle entwickelt. Die drei Schwerpunkte dieser Untersuchungen waren (zur Veranschaulichung in Abb. 1.2 dargestellt):

- *Zufallsnetzwerk-Modell für die Leitfähigkeit, Kapazität und komplexe Impedanz von PEM unter Berücksichtigung des spezifischen Anschwellverhaltens bei der*

Wasseraufnahme; Untersuchung von Variationen dieser elektrophysikalischen Eigenschaften mit dem Wassergehalt (ex-situ). Kapitel 3.

- *Phänomenologisches Modell des gekoppelten Protonen- und Wassertransports in PEM; elektro-osmotischer Effekt; Wasserverteilung in der Membran unter Betriebsbedingungen; kritische Effekte in Strom-Spannungs-Relationen; Möglichkeiten der Wasserhaushalts-Regulierung (in-situ). Kapitel 4.*
- *Funktion von PFSI-Material in der Komposit-Kathoden-Katalysatorschicht; phänomenologisches Modell für die Struktur vs. Funktions-Relation; Abhängigkeit der Leistungs-Charakteristik von Schichtdicke und Komposition. Kapitel 5.*

Es werden also einzelne PEFC-Komponenten betrachtet und Möglichkeiten für deren Funktionsoptimierung untersucht. Die Modelle sollen helfen, Relationen zwischen *Struktur* und *Funktion* zu verstehen. Leitfaden bei der Aufstellung der Modelle war die Forderung nach interner Konsistenz und nach Konsistenz mit bereits akzeptierten Vorstellungen. Die Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten wurde, soweit möglich, überprüft. Unter diesen Voraussetzungen erlauben es die theoretischen Resultate, Aussagen zu machen, die *experimentell* nur schwer zugänglich sind (z.B. *Wassergehalts-Profil* in **Abschnitt 4.4.4**), Schemata für die *Klassifizierung* unterschiedlicher Membranen und Katalysatorschichten vorzuschlagen, neue *diagnostische* Werkzeuge für die Charakterisierung unter *Betriebsbedingungen* bereitzustellen und schließlich unter dem Aspekt der notwendigen Kostenreduzierung gezielte Vorschläge für *verbessertes Design* zu machen. Diese Punkte werden abschließend in **Kapitel 6** betrachtet.

Untersuchungen ähnlicher Ausrichtung werden seit geraumer Zeit am *Los Alamos National Laboratory* durchgeführt [Got97].

1.5 Theoretische Konzepte

Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um *poröse* oder *Komposit*-Materialien mit einer statistischen Verteilung von mehreren Phasen unterschiedlicher Funktionalität. Dies betrifft einerseits die Verteilung von Wasser (Protonenleiter) innerhalb des Polymergerüsts (Isolator für Protonen) der PEM und andererseits die zufällige Anordnung von Platinkohle (Elektronenleiter), PFSI-Anteilen (Protonenleiter) und Gasporen (Sauerstoffdiffusion) in Kathoden-Katalysatorschichten.

In der theoretischen Physik gibt es ein Konzept mit vielfältigen interdisziplinären Anwendungen, welches für die Beschreibung derartiger Systeme hervorragend geeignet

ist: die *Perkolationstheorie* [Sta94]. Ein einfaches Modell für Perkolationsphänomene ist ein Gitter, dessen Plätze zufällig mit zwei unterschiedlichen Typen von Elementen besetzt werden. Mit einer Wahrscheinlichkeit p wird ein zufällig ausgewählter Gitterplatz mit einem „weißen“ Element besetzt. Mit der komplementären Wahrscheinlichkeit $(1 - p)$ wird der gleiche Gitterplatz mit einem „schwarzen“ Element besetzt. „Weiße/Schwarze“ Elemente können verschiedene physikalische Eigenschaften repräsentieren, die sich gegenseitig ausschließen, z.B. *elektrischer Leiter/Isolator* (Metall/Isolator-Übergang), *Porenraum/Füllmaterial* (Diffusion in porösem System).

Die Perkolationstheorie befaßt sich mit den Eigenschaften zufällig zusammengesetzter Systeme, der Größe und Verteilung von zusammenhängenden weißen oder schwarzen Bereichen (Cluster) und den Auswirkungen auf die makroskopisch beobachtbaren Eigenschaften des Gesamtsystems (z.B. Leitfähigkeit eines Komposits, Diffusionskoeffizient eines porösen Gesteins). Wichtigste Eigenschaft eines solchen Systems ist die Existenz einer sogenannten *Perkolationsschwelle* p_c . Nur falls $p > p_c$ ist, gibt es einen perkolierenden weißen Cluster, d.h. ein System miteinander verbundener weißer Elemente („Nächster Nachbarn“), welches die gesamte Probe umspannt.

Im Metall/Isolator-Beispiel wäre p_c demnach die Grenze, oberhalb derer das Komposit elektrisch leitfähig wird. In der Nähe der Perkulationsgrenze, für $p \gtrsim p_c$, wird die *Leitfähigkeit* durch eine kritische Gesetzmäßigkeit beschrieben:

$$\sigma(p) \propto (p - p_c)^t \Theta(p - p_c). \quad (1.6)$$

Andere physikalische Eigenschaften wie z.B. Korrelationslängen oder Perkulationswahrscheinlichkeiten werden in der Nähe von p_c ebenfalls durch Potentialgesetze, allerdings mit anderen kritischen Exponenten, beschrieben.

Werte des kritischen Exponenten t sind in zwei und drei Dimensionen aus Computer-Simulationen bekannt [Isi92]. In $d = 2$ ist $t \approx 1.3$ und in $d = 3$ ist $t \approx 2.0$. Während kritische Exponenten unabhängig von der Topologie des Gitters und nur von der Dimension abhängig und somit universell sind, sind die Perkulationsgrenzen p_c stark abhängig vom jeweiligen Gittertyp (inklusive Dimension) und vom Typ des betrachteten Perkulationsproblems. Es gibt zwei Typen von Perkulationsproblemen. Bei der bisher beschriebenen *Gitterplatzperkolation* werden Cluster weißer (oder schwarzer) Gitterplätze betrachtet. Bei der *Verbindungsperkolation* hingegen wird das gleiche statistische Konzept auf die Besetzung der Verbindungen zwischen den Gitterplätzen angewendet: Mit der Wahrscheinlichkeit p wird eine zufällig ausgewählte Verbindung mit einem weißen Element besetzt, ansonsten, d.h. mit der komplementären Wahrscheinlichkeit $(1 - p)$, bleibt die Verbindung schwarz.

Perkulationsgrenzen für einige bekannte Gittertypen sind in Tab. 1.2 angegeben [Isi92]. In $d = 1$ ist trivialerweise $p_c = 1$. In $d = 2$ sind einige Werte für p_c exakt bekannt.

In $d = 3$ gibt es keine exakt bekannten Werte, die p_c können nur mittels Computer-Simulationen bestimmt werden.

Dim.	Gittertyp	Gitterplatz-Perk.	Verbindungs-Perk.
2	Quadratgitter	≈ 0.59	0.5 (exakt)
2	Dreiecksgitter	0.5 (exakt)	$2 \sin(\pi/18)$ (exakt)
2	Honigwabengitter	≈ 0.7	$1 - 2 \sin(\pi/18)$ (exakt)
3	einfach kubisch	≈ 0.31	≈ 0.25
3	kubisch raumzentr.	≈ 0.25	≈ 0.18
3	kubisch flächenzentr.	≈ 0.20	≈ 0.12
3	Diamantgitter	≈ 0.43	≈ 0.39

Tabelle 1.2: Perkolationsgrenzen einiger bekannter Gittertypen.

Die Perkolationsstheorie ist ein sehr erfolgreiches Konzept zur Beschreibung verschiedener physikalischer Eigenschaften ungeordneter Medien. Sie wurde für solch unterschiedliche Phänomene wie die Hüpf-Leitfähigkeit in Halbleitern (Efros und Shklovskii [Shk84]), Gelierungsprozesse in Polymeren (de Gennes [DeG79]), die Permeabilität poröser Gesteine (Sahimi [Sah95]), die Ausbreitung von Epidemien (Grassberger [Gra83]) oder die Ausbreitung von Waldbränden (MacKay und Jan [Mac84]) benutzt.

In dieser Arbeit werden Konzepte der Perkolationsstheorie an unterschiedlichen Stellen verwendet. Die Leitfähigkeit von PEM variiert als Funktion des Wassergehalts. Wasser mit Transporteigenschaften, die denjenigen von freiem Volumenwasser sehr ähnlich sind, bildet eine perkolierende Phase innerhalb des Polymergerüsts der Membran. Es existiert, experimentell verifiziert, eine Perkolationsgrenze im Wassergehalt, unterhalb derer nur eine geringe Restleitfähigkeit der Membran für Protonen übrigbleibt. Die Untersuchung von Variationen der Protonen-Leitfähigkeit und ähnlicher Phänomene mit dem Wassergehalt wird in **Kapitel 3** vorgestellt. Die verteilten wasserführenden Bereiche werden auf ein Zufallsnetzwerk von elektrischen Widerständen abgebildet [Kir73]. Mit zunehmendem Wassergehalt werden die Gitterplätze des Netzwerk-Modells aufgefüllt und gleichzeitig findet eine Reorganisation des gesamten Netzwerkes beim Anschwellen statt. Vormalis trockene oder nur schlecht leitfähige Bereiche nehmen Wasser auf und werden dadurch zu gut leitfähigen Bereichen.

Das Modell in **Kapitel 3** basiert auf zwei Bestandteilen: einem *statistischen Modell* der komplexen Impedanz auf der Grundlage der Perkolationsstheorie, welches Beziehungen zwischen der Wasserverteilung einerseits und Leitfähigkeit, Kapazität und Impedanzspektren andererseits herstellt, sowie einem *phänomenologischen Modell* für das

Anschwellverhalten, welches Relationen zwischen strukturellen Eigenschaften des Polymermaterials und der Wasserverteilung ergibt. Insgesamt können somit die Auswirkungen *struktureller* Membraneigenschaften auf die *elektrophysikalischen* Eigenschaften untersucht werden.

In **Kapitel 4** wird ein auf Konzepten der irreversiblen Thermodynamik basierendes, *phänomenologisches Modell des Wasserhaushalts* in PEM unter PEFC-Betriebsbedingungen vorgestellt. Auswirkungen der strukturellen Membraneigenschaften auf die Leistungs-Charakteristik, d.h. auf Strom-Spannungskurven und auf stationäre Wasserverteilungen in der Membran, können berechnet werden. Konzepte der Perkolationstheorie spielen in diesem Kapitel nur bei der Parametrisierung der Leitfähigkeit und der Permeabilität als Funktionen des Wassergehalts eine Rolle.

Ein wesentliches Merkmal in Elektroden-Katalysatorschichten ist die Einbettung von Elektrolytanteilen in die Struktur. In **Kapitel 5** werden *phänomenologische* und *statistische* Modelle für die Untersuchung der Relationen zwischen der *Komposition* der Schicht und ihrer Funktion benutzt. Perkulationskonzepte spielen dabei eine wichtige Rolle: Für eine optimale Funktion der Schicht muß für eine möglichst große *Drei-Phasen-Grenze* zwischen Elektrolyt-Material, Porennetzwerk und Platinkohle-Matrix sowie für einen möglichst guten *Zu- und Abtransport* aller an der Reaktion beteiligten Spezies gesorgt werden.

Kapitel 2

Polymer-Elektrolyt-Membranen

2.1 Überblick

Die Schlüsselkomponenten in PEFC sind die multifunktionalen Polymer-Elektrolyt-Membranen, die gleichzeitig *Protonenleiter*, *Separatoren* und *mechanische Stabilisatoren* sind. Membran-Entwicklung und Charakterisierung ist daher ein wichtiger Aspekt der PEFC-Forschung. Fraglos wird dieser Typ von Brennstoffzellen nur dann über den Status spezialisierter Nischenanwendungen hinauskommen, wenn es gelingt, die Kosten für den Membran-Elektrolyten drastisch zu reduzieren.

Die Idee, Ionomer-Membranen in elektrochemischen Energiewandlern als Elektrolyt und Separator zu verwenden, wurde zuerst von Grubb diskutiert [Gru59]. Bereits zu Beginn der 60er Jahre wurden Brennstoffzellen mit PEM in den Gemini-Raumfahrtmissionen eingesetzt. Die Anforderungen an die PEM in PEFC sind vielfältig und äußerst anspruchsvoll. Die PEM sollte

- eine gute Protonenleitfähigkeit besitzen, jedoch elektronisch isolierend sein,
- eine gute thermische und mechanische Stabilität haben,
- chemisch inert sein innerhalb einer chemisch aggressiven Umgebung,
- gute Separatoreigenschaften, d.h. geringe Permeabilitäten für H_2 und O_2 , aufweisen, um Verluste durch deren direkte Rekombination zu unterdrücken,
- eine glatte Oberfläche besitzen, damit ein guter Kontakt mit den Elektroden hergestellt werden kann,

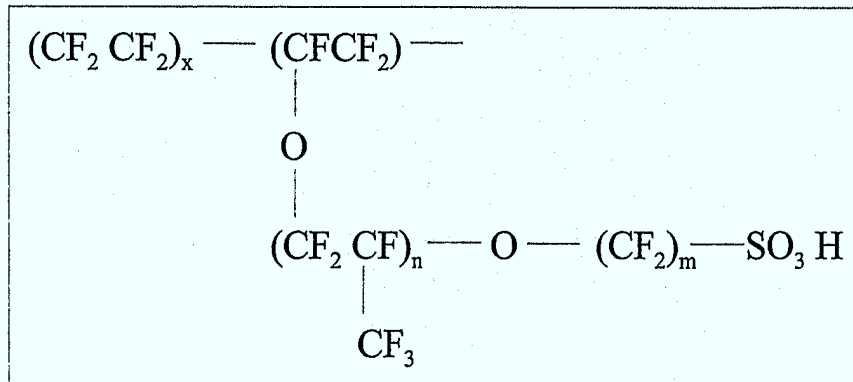
- unter PEFC-Bedingungen bei ausreichender Befeuchtung betrieben werden und
- über die für mobile Anwendungen erforderlichen Lebensdauern von 3000-5000 h eine vernachlässigbare Degradation aufweisen.

Für die bisher gebräuchlichen Membranen erwiesen sich die hier aufgeführten Anforderungen als unvereinbar mit einem anderen wichtigen Kriterium, welches für die kommerzielle Einführung von PEFC als alternative Antriebe in Fahrzeugen entscheidend ist: Die Kosten des Energieumwandlungssystems müssen mit den Kosten konventioneller Verbrennungsmotoren konkurrieren.

In der ersten Entwicklungsphase von PEFC wurden schwefelsaure Phenol-Formaldehyd-Membranen als Elektrolyt benutzt. Die mangelnde chemische Stabilität dieser Membranen begrenzte deren Lebensdauer jedoch auf ca. 100 h. Im Gemini-Brennstoffzellenprogramm Anfang der 60er Jahre wurden schwefelsaure Polystyrene-Membranen mit Divinyl-Benzen (DVB) als „Cross-Linker“ benutzt. Diese lieferten wesentlich größere Leistungsdichten (50 mW cm^{-2}) und besaßen bereits Lebensdauern von einigen 1000 h bei Temperaturen unterhalb 70°C . Weitere Verbesserungen in Leistungsdichte und Lebensdauer konnten mit schwefelsauren Polytrifluorstyrene-Membranen erzielt werden, die jedoch schlechte mechanische Eigenschaften aufwiesen.

Eine enorme Verbesserung von PEM wurde schließlich durch die Entwicklung des *perfluorierten, schwefelsauren* Ionomers (PFSI) Nafion[®] von Du Pont de Nemours [Gro72] erzielt. Nafion und ähnliche Materialien, wie z. B. die Dow[®]-Membran von Dow Chemicals [Eis86], besitzen hervorragende elektrophysikalische Eigenschaften. Der Gewinn in der mechanischen Stabilität und in den Transporteigenschaften durch den Übergang von Kohlenwasserstoff-Polymeren zu perfluorierten Polymeren wird jedoch durch Kosten von ca. 1000 DM m^{-2} teuer bezahlt. Diese hohen Kosten stehen klar in Relation zu den aufwendigen Syntheseverfahren der Fluorchemie, mithin zum Grad der Fluorierung. Selbst durch Massenproduktion ist die notwendige Kostenreduzierung um einen Faktor ~ 100 wohl nicht zu erreichen. Neuere Trends der Membranentwicklung sind folglich darauf fokussiert, den Grad der Fluorierung zu reduzieren, ohne jedoch gegenüber Nafion signifikante Einbußen der elektrophysikalischen Eigenschaften in Kauf nehmen zu müssen. Allerdings setzt Nafion trotz aller Bemühungen in Forschung und Entwicklung bis heute die Maßstäbe, an denen alle Membran-Neuentwicklungen gemessen werden.

Das Ziel dieses Kapitels besteht darin, aus den existierenden experimentellen Untersuchungen und den daraus gewonnenen Erkenntnissen ein möglichst detailliertes, realistisches Porträt der PFSI-Membranen zu entwerfen und die Hauptströmungen der Membranentwicklung nachzuvollziehen. Auf diesem Entwurf bauen die anschließend in



ACIPLEX - S (Asahi):	n = 0 - 2	m = 2 - 5	EW = 1000
DOW (Dow Chemicals):	0	2	800
NAFION 117 (DuPont):	1	2	1100

Abbildung 2.1: Chemische Struktur der Polymere von perfluorierten, schwefelsauren Ionomeren (PFSI).

den **Kapiteln 3** und **4** vorgestellten Modelle auf, die in dieser Arbeit entwickelt wurden. Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert. Zunächst wird die Nafion-Membran charakterisiert. Experimentelle Methoden zur Untersuchung der Membran werden tabellarisch vorgestellt und daraus gewonnene Erkenntnisse werden diskutiert. Anschließend werden die morphologische Struktur und der Ionen- und Wassertransport in der Membran beschrieben. Aus dieser umfassenden Charakterisierung geht hervor, nach welchen Kriterien unterschiedliche Membrantypen klassifiziert werden können. Im letzten Abschnitt werden die aktuellen Trends des Membrandesigns vorgestellt, soweit diese in der veröffentlichten Literatur zugänglich sind.

2.2 Morphologische Struktur

Chemische Grundstruktur. Die perfluorierten, schwefelsauren PEM (PFSI) bestehen aus einem Polytetrafluorethylen-Rückgrat (PTFE) und in regulären Abständen angeordneten, langen perfluorierten Ether-Seitenketten, die durch ionische Sulfonat-Gruppen terminiert werden. Die chemische Grundstruktur ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die Polymerketten sind nur schwach vernetzt. Die Membranen sind thermoplastisch. Die erste kommerziell hergestellte Membran dieses Typs wurde 1962 von Du Pont de Nemours unter dem Namen Nafion entwickelt [Gro72]. Die populärste PFSI-Membran ist Nafion 117* mit $x \approx 6.5$, einem Äquivalentgewicht (EW) von 1100 (in der Einheit

*Die beiden ersten Ziffern in der Membranbezeichnung geben das EW/100 an. Die dritte Ziffer

g trockenes Polymer pro Mol von Ionenaustauschplätzen) und einer Dicke von $175\text{ }\mu\text{m}$ ($= 7\text{ mil}$). Das Molekulargewicht ist $\sim 3 \times 10^5$. Das EW, welches durch den Wert von x bestimmt wird, ist ein wichtiges Membran-Charakteristikum. Für ein größeres EW ist die Leitfähigkeit geringer und die morphologische Stabilität besser. Innerhalb der Familie der PFSI-Membranen wurden Verbesserungen der Leitfähigkeit vornehmlich durch die Synthese von Membranen mit kleinerem EW und geringerer Dicke erreicht (Dow Chemicals, Asahi), wodurch sich jedoch die Separationseigenschaften (H_2 -Permeation) und die mechanische Stabilität verschlechterten.

Eine Vielzahl experimenteller Methoden wurde zur Aufklärung der morphologischen Struktur der Membran und der Transporteigenschaften für Protonen und Wassermoleküle benutzt [Hei96, Sch95]. Die wichtigsten Methoden und ihre diagnostischen Möglichkeiten sind in Tab. 2.2, die sich am Ende dieses Kapitels befindet, aufgeführt.

Wassergehalt – Morphologie. Zweifellos die wichtigste Rolle für die Membranfunktion spielt der *Wassergehalt*. In einer Wasserdampfatmosfera oder beim Kontakt mit flüssigem Wasser schwillt die Membran an. Aufgrund des ambivalenten Charakters der Polymermoleküle mit den stark *hydrophoben* Fluor-Kohlenstoff-Polymerketten einerseits und den *hydrophilen* ionischen Kopfgruppen andererseits kommt es beim Kontakt mit Wasser zu einer *spontanen Phasenseparation* [Kre95]. Die Phasenseparation und die dadurch ermöglichte hohe Wasseraufnahme von 20-50% (Gewichtsanteil) sind verantwortlich für die günstigen Eigenschaften der Membran im Brennstoffzellen-Betrieb, d.h. die hohe Protonen-Leitfähigkeit bei zugleich guter mechanischer Stabilität. Der Sättigungswassergehalt der Membran wird durch die Art des Polymers und der ionischen Kopfgruppen sowie durch das EW, die Betriebsbedingungen (Temperatur- und Druckverhältnisse) und die Vorbehandlung bestimmt, wobei z.B. ein kleineres EW eine größere Wasseraufnahme ermöglicht.

Im hydratisierten Zustand formieren sich in der Membran hydrophile *Ionen-Cluster* [Kin77], welche die solvatisierten SO_3^- -Gruppen, Wasser und Gegenionen (überwiegend H^+ oder je nach Vorbehandlung auch Na^+ , K^+ , Li^+) enthalten. Die Cluster-Regionen werden durch kurze, schmale, ebenfalls wassergefüllte Kanäle verbunden. Das resultierende wasserführende Cluster-Netzwerk ist in die wasserabweisende Matrix der fluorierten Polymerketten (PTFE) eingebettet, welche wie ein Schwamm den elastischen Container für das Wasser bildet. Obwohl die Polymermoleküle nicht untereinander vernetzt sind, hat die gesamte Membran eine hervorragende morphologische Stabilität, da die Ionen-Cluster eine quasi-vernetzende Struktur bilden, die durch starke Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb der Ionen-Cluster zusammengehalten wird.

bezeichnet die Dicke in der Einheit *mil*, $1\text{ mil} = 1/1000\text{ Zoll} \approx 25\text{ }\mu\text{m}$.

WAXS[†]- und SAXS-Experimente wurden an PFSA Ionomeren u.a. von Gierke et al. [Gie81] und Fujimura et al. [Fuj81] in Abhängigkeit vom EW, von der Temperatur und von der Art des Gegenions durchgeführt. Dabei gefundene Merkmale wurden der Existenz *kristalliner* Strukturen in der Polymerphase mit Volumenanteilen von 10-20% zugeordnet [Sch95]. Nach Untersuchungen von Starkweather [Sta82] bilden jeweils zwei Reihen von Fluor-Kohlenwasserstoff-Ketten Wände von ca. 10 Å Dicke, die eine lamellenartige, hexagonale Struktur aufweisen. Diese kristallinen Bereiche verleihen der Membran eine zusätzliche Steifigkeit.

Strukturmodelle. Verschiedene Modelle wurden vorgeschlagen, um die morphologischen Eigenschaften der Membran zu beschreiben und diese zu ihrer Funktionalität in Beziehung zu setzen. Die Modelle basieren auf der Unterscheidung kristalliner oder amorpher Bereiche der Polymerketten einerseits und wasserführender Bereiche andererseits. Das bekannteste Modell geht auf Gierke zurück [Gie81]. Darin wird die Membran als eine Struktur *invertierter Mizellen* betrachtet, in welcher die Ionen-Cluster als verknüpfte sphärische Bereiche (Poren) existieren. Die Poren-Verbindungen werden durch die Kanäle hergestellt. Dieses Strukturmodell bildet die Grundlage für das Zufallsnetzwerk-Modell der komplexen Impedanz in **Kapitel 3**, vgl. Abb. 3.1.

Eine mittlere Pore im angeschwollenen Zustand hat gemäß Gierke einen Durchmesser von 40-50 Å. Die Pore enthält ca. 70 fixierte, hydratisierte SO_3^- -Gruppen, die in Abständen von ca. 10 Å entlang der Porenwände angeordnet sind. Die dissoziierten, hydratisierten Protonen (oder Gegenionen, z.B. Na^+ , K^+) formieren mit den SO_3^- -Gruppen eine Doppelschicht. Protonen-Konzentrationen und Mobilitäten sind vom Abstand zur Porenoberfläche abhängig. Eine gesättigte Pore ist mit ca. 1000 Wassermolekülen gefüllt. Die Kanäle, welche die Poren verbinden, haben Längen und Durchmesser von ca. 10 Å. Poren existieren auch im trockenen Zustand der Membran mit Durchmessern von ca. 18 Å und ca. 26 SO_3^- -Gruppen pro Pore. Je nach Polymerstruktur und Vorbehandlung kann die trockene Membran eine Porosität von ca. 10 bis 15% besitzen, wobei die trockenen Poren durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der ionischen Kopfgruppen stabilisiert werden.

Diese Daten wurden indirekt aus SAXS-Experimenten bestimmt [Gie81]. Dazu wurde angenommen, daß die Bragg-Reflexe (der sogenannte „Ionomer-Peak“) durch eine gitterförmige Anordnung der Poren entstehen. Demgemäß wurde die gemessene *Bragg-Distanz* dem Poren-Abstand zugeordnet. Aus den SAXS-Streudaten, geometrischen Argumenten und empirischen Annahmen über das Anschwellverhalten der gesamten Membran konnten Abschätzungen für mittlere Poren-Radien und die Zahl

[†]Die verwendeten Bezeichnungen für experimentelle Methoden werden in Tab. 2.2 am Ende des Kapitels erläutert.

der SO_3^- -Gruppen pro Pore als Funktionen des Wassergehalts gewonnen werden, vgl. **Abschnitt 3.5** (Anschwellverhalten). Aktuellere Strukturuntersuchungen mit SAXS und SANS führten zu Verfeinerungen des Cluster-Modells mit der Annahme lokaler, Diamantgitter-ähnlicher Nahordnung (Koordinationszahl 4) der Ionen-Cluster [Dre90, Leh98]. Die Existenz einer Pore erhöht die Wahrscheinlichkeit andere Poren in ihrer Umgebung zu finden.

Die bisher geschilderten idealisierten Vorstellungen der Membranstruktur beinhalten als wesentliches Element eine rigorose Aufteilung des Membranzvolumens in zwei Phasen: die *hydrophobe* Phase der perfluorierten Polymerketten (überwiegend amorph, mit einem Anteil kristalliner Bereiche von bis zu 20%), welche für die mechanische, thermische und chemische Stabilität verantwortlich ist, sowie die *hydrophile* Phase des wasserführenden Poren-Netzwerkes, welche für die guten Transporteigenschaften sorgt. Diese *strikte Aufgabenteilung* ist sicherlich der Schlüssel zum Verständnis der günstigen Membraneigenschaften.

Es gibt jedoch andere, teilweise stark abweichende Vorstellungen über die Membranstruktur. Das Gierke-Modell geht von einem *idealen Aggregationsgrad* aus. Es basiert darauf, daß sich *alle* SO_3^- -Gruppen und *alle* Wassermoleküle (bis auf verschwindend geringe Anteile) in den Ionen-Clustern befinden. Im Gegensatz dazu geht das andere Extrem der Modellvorstellungen von einem sehr geringen Aggregationsgrad mit einer Dispersion der Ionengruppen als Ionenpaare oder Quartetts aus [Oto68, Oto69/1, Oto69/2]. Die Existenz kleinerer Ionen-Aggregate (Dimere, Quartetts) ist wahrscheinlicher in Kohlenwasserstoff-Polymeren, wie z.B. Styrene-Carboxylat, mit weniger ausgeprägten hydrophob|hydrophilen Eigenschaften. Bezüglich der Transporteigenschaften ist ein solches Modell natürlich nachteilig gegenüber dem Ionen-Cluster-Modell. Die Existenz isolierter ionischer Dipole in einem Fluor-Kohlenstoffmedium mit kleiner dielektrischer Konstante ($\epsilon_{\text{Pol.}} \approx 2-3$) ist darüberhinaus auch energetisch sehr unvorteilhaft.

Ausgehend von einem nicht-optimalen Aggregationsgrad wird in einem anderen Modell, dem sogenannten *Drei-Phasen-Modell*, eine Position zwischen den beiden Extremen angenommen [Vol82/1]: Neben der hydrophoben, teilweise kristallinen Polymer-Phase und der Ionen-Cluster-Phase, welche die größten Anteile der SO_3^- -Gruppen enthält, gibt es eine gemischte Übergangsphase mit wenigen Ionengruppen, einem geringen Wasseranteil und Intrusionen von hydrophoben Polymerseitenketten [Fal80, Yea81].

Die sphärische Cluster-Geometrie wird z.B. aufgrund von Permeabilitätsmessungen in Frage gestellt. Verbrugge et al. [Ver90] schlagen stattdessen eine zylindrische Porengeometrie vor. IR-Messungen deuten im Vergleich zu den SAXS- und SANS-Streudaten

auf wesentlich kleinere Poren-Durchmesser von 10-15 Å hin [Fal80]. Andere, aus Filtrationsmessungen abgeschätzte Poren-Durchmesser liegen bei 16-30 Å [Fab83].

Als Fazit dieses Abschnitts bleibt festzuhalten, daß der Aggregationsgrad bezüglich fixierter Ionen-Gruppen und Wassermoleküle sowie die Geometrie, Größe und Verteilung der Ionen-Cluster wesentliche Membran-Charakteristika sind. Strukturuntersuchungen und daraus abgeleitete Modellvorstellungen (Tab. 2.2) sind notwendig, um die Auswirkungen chemischer Polymermodifikationen auf diese Eigenschaften verstehen und kontrollieren zu können.

Phasenseparation. Die Separation der Polymer-Bestandteile in hydrophobe, teilweise kristalline/teilweise amorphe Regionen und wassergefüllte, hydrophile Cluster ist eine Konsequenz der Tendenz, die Grenzfläche zwischen den hydrophoben Polymer-Ketten und dem Hydratwasser zu minimieren. Eine thermodynamische Theorie zur Beschreibung des Membran-Anschwellens muß die makroskopische Zustandsgleichung des Systems aus der Zustandsfunktion unter Einbeziehung des gesamten Ensembles fundamentaler Wechselwirkungen in den hydrophoben und hydrophilen Phasen berechnen. Die wirksamen Wechselwirkungen sind die *elastischen* Kräfte der Polymermatrix und Kräfte *elektrostatischen* Ursprungs in den mit Wassermolekülen und Ionen gefüllten Bereichen. Die elektrostatischen Kräfte besitzen Anteile attraktiver Van der Waals-Kräfte, repulsiver Doppelschichtkräfte (osmotisch), repulsiver Hydratationskräfte, repulsiver sterischer Kräfte sowie attraktiver hydrophober Kräfte [Isr91]. Die Adjektive attraktiv/repulsiv beziehen sich darauf, ob eine der genannten Wechselwirkungen bestrebt ist, den Porenraum zu verkleinern/vergrößern.

Ein phasenseparierter Gleichgewichtszustand wird erreicht, wenn die Summe der elektrostatischen Kräfte im Zusammenspiel mit den elastischen Kräften des Polymergerüsts eine effektive repulsive Kraft ergibt. Diese Kraft hat Oberflächencharakter und versucht deshalb, die hydrophob|hydrophile Phasengrenzfläche zu minimieren. Dadurch werden größere Porenradien und sphärische Porengeometrien bevorzugt. Berechnungen zur Stabilität einzelner Poren und Kanäle bei variablem Wassergehalt wurden von Gierke und Hsu durchgeführt [Hsu83]. In ihrem semi-phänomenologischen, elastischen Modell der Cluster-Formation wurden die elastische Energie des Polymers sowie die molekularen Wechselwirkungen in den Ionen-Clustern berücksichtigt. Berechnete Cluster-Durchmesser variieren als Funktionen des Wassergehalts zwischen 20 Å (trockene Membran) und 40 Å (gesättigte Membran). Die Abhängigkeiten des Anschwellens vom EW und von der Art des Gegenions wurden untersucht. Dabei wurde eine inverse Proportionalität der Ionenradien zum EW gefunden. Aus diesen Berechnungen für einzelne Poren konnten jedoch keine verlässlichen Erkenntnisse über das Anschwellverhalten der gesamten Membran als Funktion des Gesamtwassergehalts gewonnen werden.

Anschwellverhalten und Relation zu Transportphänomenen (Perkolation).

In diesem Abschnitt wird ein Szenario für die *Wasseraufnahme und -verteilung* in der Membran vorgestellt. Es werden zwei verschiedene Notationen des Membran-Wassergehalts verwendet:

$$\lambda = \frac{\text{Zahl der Wassermoleküle}}{\text{Zahl der ionischen Kopfgruppen}}$$

oder

$$W = \frac{\text{g Wasser}}{100 \text{ g trockenes Polymer}}.$$

Zwischen λ und W besteht eine einfache Proportionalität, z. B. $\lambda = (2/3)W$ für Nafion 125 (mit EW 1200).

Die zuerst aufgenommenen Wassermoleküle solvatisieren die SO_3^- -Gruppen, $\lambda \sim 0...5$. Dieses Wasser ist fest an den Poren-Oberflächen gebunden (hohe Bindungsenergien, > 0.5 eV). Die Struktur des *oberflächennahen Wassers* wird durch die hohe Ionenkonzentration und die hydrophoben Polymergerüste bestimmt. Durch die Nähe zu den hydrophoben PTFE-Rückgraten ist die Zahl der Wasserstoffbrückenbindungen pro Wassermolekül gegenüber freiem Volumenwasser herabgesetzt. Die verbleibenden H-Brücken sind dementsprechend stärker. Es wird angenommen, daß in diesem Zustand alle SO_3^- -Gruppen gleichmäßig hydratisiert sind, vgl. Abb. 3.2.

Erst bei Wassersorption über den Oberflächenwassergehalt hinaus beginnt die Membran anzuschwellen. Der Anteil dieses zusätzlichen Wassers wird mit w bezeichnet. Mit zunehmender Füllung der Porenvolumina, d.h. $w > 0$, hat das Wasser mehr und mehr die dynamischen Eigenschaften von *freiem Volumenwasser* [Vol82/1]. NMR Untersuchungen von Zawodzinski et al. [Zaw93/1] und Kreuer et al. [Kre95] zeigen, daß die Mobilitäten von Protonen und Wassermolekülen in Membranporen bis auf einen Faktor $\sim 1/2$ denjenigen von freiem Volumenwasser vergleichbar sind.

Die hier auftretende Unterscheidung zweier verschiedener Wasserumgebungen an den Porenoberflächen und in den Porenvolumina wurde überdies von Cappadonia et al. [Cap94/1, Cap95] durch die Messung zweier verschiedener Aktivierungsenergien für die Protonenleitfähigkeit in trockenen ($\lambda < 5$) und gesättigten Membranen ($\lambda > 5$, $w > 0$) verifiziert, vgl. **Abschnitt 3.4.2**. Die steifere Wasserstruktur an der Porenoberfläche besitzt eine wesentlich größere Aktivierungsenergie (~ 0.5 eV) als freies Volumenwasser, wohingegen die Aktivierungsenergie für Protonen-Transfer im Porenvolumen derjenigen von freiem Volumenwasser vergleichbar ist (~ 0.1 eV).

Die Volumenwasseranteile für $w > 0$ verteilen sich nicht so homogen wie das Oberflächenwasser. Vielmehr kann man wegen der Tendenz zur Minimierung der hydrophob/hydrophilen Grenzfläche davon ausgehen, daß einzelne Poren zunächst bis auf

ihren Gleichgewichtsradius anschwellen, während andere Poren kein zusätzliches Volumenwasser aufnehmen. Nach und nach werden dann bis zum Sättigungswassergehalt w_s alle Poren aufgefüllt. Dabei findet eine kontinuierliche *Umorganisation* des gesamten Cluster-Netzwerks statt. Kleine, vormalig trockene (d.h. nur Oberflächenwasser enthaltende) Poren fusionieren und schwellen zu größeren, wassergefüllten Poren an, wodurch die *Oberflächenenergie* minimiert wird. Die Zahl der SO_3^- -Gruppen pro gefüllter Pore nimmt mit dem Anschwellen zu. Folglich nimmt die Gesamtzahl der Poren ab. Treibende Kräfte für die *Strukturbildung* sind also (1.) die Minimierung der Wechselwirkungsenergie zwischen Ionen-Gruppen und Polymer-Material (*Cluster-Bildung*) und (2.) die Minimierung der hydrophob|hydrophilen Grenzflächenenergie (*Cluster-Reorganisation, Anschwellen*).

Bei mittleren w , d.h. $0 < w < w_s$, besteht das Porennetzwerk folglich aus zwei verschiedenen Porentypen, den trockenen Poren (nur Oberflächenwasser) und den angeschwollenen Poren (gefüllte Porenvolumina), welche wesentlich verschiedene Transporteigenschaften für Protonen und Wassermoleküle besitzen. Diese Unterscheidung von Poren mit schlechten, oberflächenbestimmten Transporteigenschaften und solchen mit sehr guten, volumenartigen Transporteigenschaften führt direkt auf Konzepte der Perkolations-theorie [Sta94], welche in **Kapitel 3** benutzt werden. Es wirkt sich mithin entscheidend auf die Leitfähigkeit aus, ob sich das Wasser *homogen* über einen großen Bereich der Membran in einem gut ausgebildeten Netzwerk angeschwollener Poren verteilt oder ob sich eine *inhomogene* Verteilung mit einem starken Anschwellen lokaler Membranbereiche, aber einer schlechten Konnektivität dieser Membranbereiche untereinander, einstellt (trockene Poren dominieren).

Die verschiedenen Optionen werden durch die Balance der Wechselwirkungen bestimmt. Eine *weiche* Polymermatrix bietet dem lokalen Anschwellen einen geringen Widerstand, so daß sich eine *inhomogene* Wasserverteilung einstellt, während eine *steife, elastische* Matrix eine *homogene* Wasserverteilung begünstigt. Derartige Unterschiede in der makroskopischen Wasserverteilung wurden auf TEM-Aufnahmen beobachtet [Cey78], welche für PFSI-Membranen eine makroskopisch homogenere Wasserverteilung als für Polystyrene-Membranen zeigen. Die Unterscheidung zwischen *homogenen* und *heterogenen* Membrantypen wirkt sich enorm auf die Leitfähigkeit aus.

2.3 Ladungsverteilung und Mobilität in Poren

An den Porenwänden bildet sich eine *Doppelschicht*, bestehend aus den fixierten SO_3^- -Gruppen und den dissoziierten, mobilen H^+ . Die wesentlichen Parameter für die Berechnung der elektrophysikalischen Eigenschaften einzelner Poren sind die Porenradi-

en r und die Oberflächenladungsdichten Σ der SO_3^- -Gruppen an den Porenwänden. Für konkrete Berechnungen von Transporteigenschaften wird in diesem Abschnitt, abweichend von der bisherigen Beschreibung, aus Gründen der Einfachheit ein Modell zylindrischer Poren benutzt. Physikalische Messungen (SAXS, SANS) haben gezeigt, daß typische Porendurchmesser in Abhängigkeit von w und vom EW zwischen 20 und 60 Å variieren. Gemäß der empirischen Berechnungen von Gierke [Gie81] beträgt der mittlere Abstand der fixierten SO_3^- -Gruppen in den trockenen Poren ~ 7 Å und in den gesättigten Poren ~ 10 Å. Die dazu korrespondierenden Oberflächenladungsdichten sind $\Sigma \approx 0.3 \text{ C m}^{-2}$ und $\Sigma \approx 0.15 \text{ C m}^{-2}$. Diese Werte mögen als Orientierung dienen. Die Tendenz zu geringerer Oberflächenladungsdichte bei höherem Wassergehalt ist einleuchtend, da mit zunehmender Hydratisierung die Coulomb-Wechselwirkung zwischen SO_3^- -Gruppen und H^+ schwächer und somit die Coulomb-Abstoßung der SO_3^- untereinander stärker wird.

Ladungsverteilung. Es wird eine *zylindrische* Pore mit Radius a und gleichförmiger Verteilung der Oberflächenladungen betrachtet. Variationen im elektrischen Potential des Porenraums werden durch die ungleichförmige Verteilung der Raumladungsdichte der H^+ hervorgerufen. Abschätzungen für die Ladungsverteilung und die Verteilung des elektrischen Potentials in Poren erhält man aus der Poisson-Boltzmann-Gleichung [Leh97]:

$$\nabla(\epsilon\epsilon_0\nabla\psi) = -\rho_0 \exp(-F\psi/RT), \quad (2.1)$$

wobei ψ das elektrische Potential in der Pore ist, mit $\psi = 0$ in der Porenmitte. ρ_0 ist die Protonen-Konzentration in der Porenmitte. In der Herleitung von Gl.(2.1) wurde die Boltzmann-Verteilung für die räumliche Protonenverteilung angenommen:

$$\rho(r) = \rho_0 \exp(-e\psi/k_{\text{B}}T). \quad (2.2)$$

Für Porengeometrien mit Zylindersymmetrie lautet die normierte Poisson-Boltzmann-Gleichung:

$$\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \left(x \frac{d\bar{\psi}}{dx} \right) = -(\kappa a)^2 \exp(-\bar{\psi}), \quad (2.3)$$

mit $x = r/a$, $\bar{\psi} = e\psi/k_{\text{B}}T$ und

$$\kappa = \left(\frac{e\rho_0}{\epsilon\epsilon_0 k_{\text{B}}T} \right)^{1/2}.$$

Die radiale Komponente des elektrischen Feldes ist definiert durch

$$E_r = -\frac{k_{\text{B}}T}{ea} \frac{d\bar{\psi}}{dx}. \quad (2.4)$$

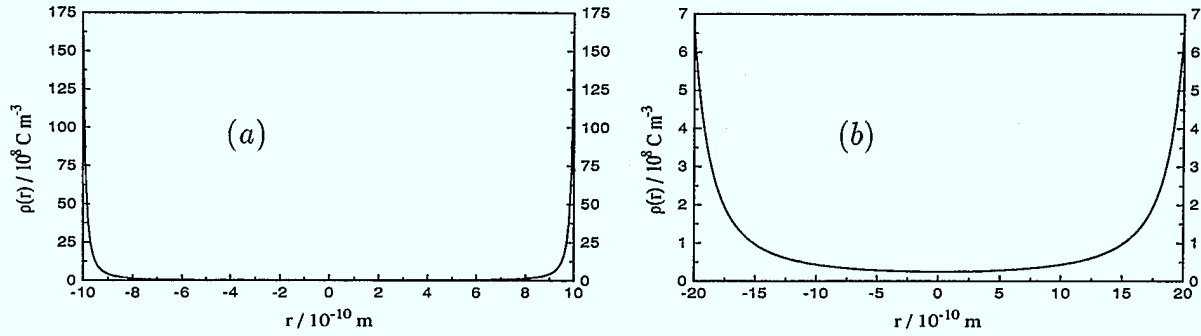


Abbildung 2.2: Protonen-Ladungsdichteverteilung in zylindrischen Poren. Berechnet aus der Poisson-Boltzmann-Gleichung, Gl.(2.1), für (a) eine kleine Pore, $a = 10 \text{ \AA}$, mit $\Sigma = 0.3 \text{ C m}^{-2}$ und $\epsilon = 10$ und (b) eine größere, mit bulk-ähnlichem Wasser gefüllte Pore, $a = 20 \text{ \AA}$, mit $\Sigma = 0.15 \text{ C m}^{-2}$ und $\epsilon = 80$.

Die folgenden Randbedingungen bei $x = 0$ (Porenmitte) sind zu benutzen:

$$E_r = 0, \quad \bar{\psi} = 0. \quad (2.5)$$

Bei $x = 1$ (Porenwand) gilt außerdem wegen Ladungsneutralität

$$E_r = \frac{\Sigma}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (2.6)$$

Gl.(2.3) kann durch die Substitutionen $u \equiv \ln x$ und $g \equiv 2u - \bar{\psi}$ auf die Form der eindimensionalen Poisson-Boltzmann-Gleichung transformiert werden [LeB84]:

$$\frac{d^2 g}{du^2} = (\kappa a)^2 \exp(g), \quad (2.7)$$

deren Lösung bekannt ist. Lösungen für $\rho(r)$ sind in Abb. 2.2 dargestellt.[†] In dieser Abbildung werden zwei unterschiedliche Situationen miteinander verglichen. Für die kleinen Poren ($a = 10 \text{ \AA}$, $\Sigma \approx 0.3 \text{ C m}^{-2}$) wird eine kleine dielektrische Konstante verwendet, $\epsilon = 10$, da die Wasserstruktur in diesen Poren stärker durch die hydrophoben Porenwände und durch die insgesamt höhere Ionenkonzentration bestimmt wird. Für die großen Poren ($a = 20 \text{ \AA}$, $\Sigma \approx 0.15 \text{ C m}^{-2}$) wird hingegen von einer eher bulk-artigen Wasserstruktur mit $\epsilon = 80$ (bei $T = 300 \text{ K}$) ausgegangen. Im ersten Fall, vgl. Abb. 2.2 (a), ist die Doppelschicht praktisch kaum diffus, nahezu alle Protonen befinden sich in einer relativ dünnen Schicht nahe der Porenwand ($\rho(a)/\rho_0 \approx 10^3$). Im zweiten Fall, vgl. Abb. 2.2 (b), besitzt die Doppelschicht eine signifikante Diffusivität.

[†]Die Debye-Hückel Approximation ist für das vorliegende System aufgrund der hohen Oberflächenladungsdichte nicht geeignet.

Die Protonen-Konzentration im Poren-Zentrum ist um etwa einen Faktor 30 kleiner als an der Porenwand, d.h. $\rho(a)/\rho_0 \approx 30$. Mithin wirken sich die dielektrischen Eigenschaften des Porenwassers stark auf die räumliche Protonenverteilung aus. Die wichtigsten Parameter der beiden Modellporen sind in Tab. 2.1 zusammengestellt.

a	10 Å	20 Å
Σ	0.3 C m ⁻²	0.15 C m ⁻²
ϵ	10	80
μ	0.01 kg m ⁻¹ s ⁻¹	0.001 kg m ⁻¹ s ⁻¹
λ_p (κ ⁻¹)	4.2 Å	9.3 Å
ρ_0	0.16 mol l ⁻¹	0.26 mol l ⁻¹
$\rho(a)$	176 mol l ⁻¹	6.8 mol l ⁻¹
$\psi(a)$	0.212 V	0.098 V
I_g	0.72	0.6
$v_z(0)/E_z$	0.19×10^{-8} m ² V ⁻¹ s ⁻¹	7.0×10^{-8} m ² V ⁻¹ s ⁻¹

Tabelle 2.1: Phänomenologische Parameter für zwei verschiedene Porentypen. Obere Hälfte: vorgegebene Parameter, untere Hälfte: berechnete Parameter.

Diese einfachste, hier vorgestellte Modellvariante geht von gleichförmig verteilten Oberflächenladungen und konstanter dielektrischer Permittivität aus. In einer detaillierteren Berechnung sollte die Variation von ϵ innerhalb des Porenraumes berücksichtigt werden. ϵ ist maximal im Porenzentrum und nimmt zur Porenwand hin ab. Starke elektrische Felder an den Porenwänden und der hydrophobe Charakter der Wände können zu einer beträchtlichen Reduzierung von ϵ auf Werte < 6 in Wandnähe führen. Dieser Effekt wurde zuerst von Booth [Boo51] untersucht. Die Variation der dielektrischen Permittivität führt außerdem zu Hydratationskräften auf die Protonen, welche in der Boltzmann-Gleichung berücksichtigt werden müssen. Beide Korrekturen wurden im sogenannten Modell „dielektrischer Sättigung“ betrachtet [Cwi92/1, Cwi92/2, Ver88]. Damit berechnete Konzentrationsprofile steigen nicht mehr kontinuierlich an, sondern besitzen ein lokales Maximum in der Nähe der Porenwand.

Elektro-osmotischer Effekt. In enger Beziehung zu der zuvor diskutierten Protonenverteilung in einer Membranpore stehen deren Transporteigenschaften für Protonen und Wassermoleküle. Ein allgemeines Phänomen in wassergefüllten Ionomer-Membranen ist die Mitführung von Wassermolekülen mit den Protonen, die durch ein elektrisches Feld angetrieben werden. Das hydrodynamische Modell dieses *elektro-osmotischen* Effekts wird in diesem Abschnitt vorgestellt [Leh97, Ric65].

Die *hydrodynamische Bewegungsgleichung* (*Navier-Stokes-Gleichung*) für die stationäre Geschwindigkeit $v_z(r)$ eines inkompressiblen Fluids in einer zylindrischen Pore unter Einwirkung eines Druckgradienten dp/dz und eines axialen elektrischen Feldes E_z lautet:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) = \frac{1}{\mu} \frac{dp}{dz} - \frac{E_z}{\mu} \rho(r). \quad (2.8)$$

μ ist die dynamische Viskosität. Rein elektro-osmotischer Volumentransport tritt bei verschwindendem Druckgradienten auf. Mit Gl.(2.1) ergibt sich in diesem Fall die Gleichung

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv_z}{dr} \right) = \epsilon \epsilon_0 \frac{E_z}{\mu} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{d\psi}{dr} \right). \quad (2.9)$$

Mit den Randbedingungen

$$v_z(a) = 0, \quad \left. \frac{dv_z}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.10)$$

lautet die Lösung dieser Gleichung:

$$v_z(r) = -\epsilon \epsilon_0 \frac{E_z}{\mu} \psi(a) \left[1 - \frac{\psi(r)}{\psi(a)} \right]. \quad (2.11)$$

Das Profil von $v_z(r)$ verläuft somit analog zum Profil in $\psi(r)$. Für die im vorherigen Abschnitt beispielhaft betrachteten Poren, vgl. Tab. 2.1, ist die hydrodynamische Mobilität des Wassers, d.h. $v_z(r)/E_z$, in Abb. 2.3 dargestellt. In den kleineren Poren ist der Verlauf des elektro-osmotischen Geschwindigkeitsprofils wesentlich flacher und der elektro-osmotische Transport ist bei kleineren ϵ und größeren μ , die eine steifere Wasserstruktur repräsentieren, stark unterdrückt.

Der volumetrische Transport V_{eo} durch Elektro-osmose ergibt sich durch Integration von $v_z(r)$ über die Porenquerschnittsfläche A_c :

$$V_{eo} = 2\pi \int_0^a r dr v_z(r) = -\Omega E_z A_c \left\{ \frac{2\pi}{A_c} \int_0^a r dr \left[1 - \frac{\psi(r)}{\psi(a)} \right] \right\}, \quad (2.12)$$

mit $\Omega = \epsilon \epsilon_0 \psi(a)/\mu$. Der Term in geschweiften Klammern (im folgenden als I_g bezeichnet) ist ein Geometriefaktor von der Ordnung eins. Für die beiden in Abb. 2.2 betrachteten zylindrischen Poren ist $I_g = 0.72$ (10 Å-Pore) und $I_g = 0.6$ (20 Å-Pore).

Aus dieser phänomenologischen Theorie des elektro-osmotischen Effekts erhält man eine Abschätzung für den hydrodynamischen Anteil n_{hydr} des in **Kapitel 4** benutzten elektro-osmotischen Koeffizienten. Mit dem Ohm'schen Gesetz für die Protonen-Stromdichte j_p in einer Pore mit Leitfähigkeit σ_p , d.h.

$$j_p = \sigma_p E_z, \quad (2.13)$$

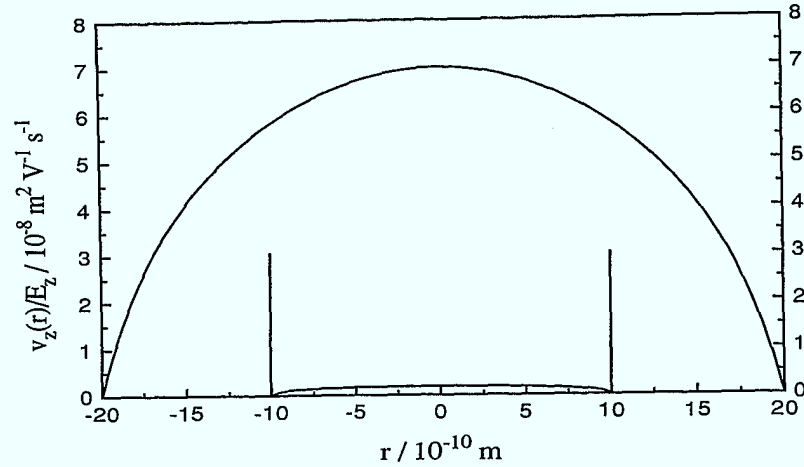


Abbildung 2.3: Hydrodynamischer Anteil der elektro-osmotischen Mobilität des Wassers in den beiden unterschiedlichen Porentypen aus Abb. 2.2, berechnet mit den Parametern aus Tab. 2.1 und Gl.(2.11).

und dem elektro-osmotischen Wasserfluß

$$j_w = -F c_w \Omega E_z I_g, \quad (2.14)$$

wobei c_w die als konstant angenommene Wasserkonzentration in der Pore ist, wird

$$n_{\text{hydr}} = \frac{j_w}{j_p} = - \frac{F c_w \epsilon \epsilon_0 \psi(a) I_g}{\mu \sigma_p}. \quad (2.15)$$

n_{hydr} wird in diesem Modell bestimmt durch die dielektrischen Eigenschaften, d.h. ϵ , und die Viskosität μ des Wassers, durch die Oberflächenladungsdichte Σ , durch die Porengröße a sowie durch die Protonenleitfähigkeit σ_p . Eine grobe Abschätzung mit $\epsilon \approx 80$, $\mu \approx 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_p \approx 0.3 \text{ S cm}^{-1}$, $I_g = 0.6$, $\psi(a) = 0.1 \text{ V}$ (20 Å-Pore) ergibt $n_{\text{hydr}} \approx 5\text{-}10$. Für die kleinere Pore (10 Å) ergibt sich wegen der kleineren elektro-osmotischen Mobilität, vgl. Abb. 2.3, ein wesentlich kleinerer Wert.

Der elektro-osmotische Effekt setzt sich freilich stets aus zwei Beiträgen zusammen. Ein Beitrag ist die hier diskutierte hydrodynamische Mitführung, die durch das angelegte elektrische Feld verursacht wird. Der zweite Beitrag ist die Wassermithführung in den Hydrathüllen der mobilen Protonen. Dieser Beitrag wird im folgenden diskutiert.

Mobilität. Die mobilen Ladungsträger in den Poren sind die Protonen oder hydratisierte Aggregate wie zum Beispiel H_3O^+ . Die Abhängigkeit der Protonenverteilung von der Porengeometrie wurde im vorherigen Abschnitt betrachtet. Hier wird beleuchtet, wie sich *Porengeometrie* und *Wasserstruktur* auf die *Protonen-Mobilität* auswirken. Es wurde bereits eine Unterscheidung der Wasserstruktur in der Nähe der Porenwände

und im Porenvolumen diskutiert. Protonenkonzentrationen in wassergefüllten Poren liegen im Bereich von 10 Mol/l an den Porenwänden und 0.3 Mol/l in der Porenmitte. An den Porenwänden wird die Mobilität durch die Anwesenheit der fixierten SO_3^- bestimmt, wohingegen im Porenvolumen eine gute Mobilität der Protonen durch die bereits bulk-ähnliche Dynamik des Porenwassers gewährleistet wird [Kre93].

Für die Diskussion der verschiedenen Leitfähigkeitsbeiträge werden zwei unterschiedliche Situationen betrachtet. Die erste bezieht sich auf die kleinen Poren, die nur das Hydratwasser an den Porenwänden enthalten oder in denen es keine signifikante Protonenkonzentration außerhalb der Oberflächenwasserschicht gibt. Die zweite Situation ist in angeschwollenen, wassergefüllten Poren realisiert, in denen der dominierende Leitfähigkeitsmechanismus volumenbestimmt ist. Der Effekt der geringeren Ladungsträgerkonzentration im Poren-Volumen wird durch eine wesentlich größere Mobilität mehr als ausgeglichen.

Für das Verständnis der unterschiedlichen *Protonen-Transportmechanismen* müssen Effekte in der lokalen molekularen Struktur der Protonen-Donor- und Akzeptor-Moleküle berücksichtigt werden. Fluktuationen (Rotationen, Vibrationen) in der molekularen Umgebung der Reaktanden erzeugen kurzzeitig eine günstige Konstellation für den Protonenübergang mit einem großen Überlapp der Protonen-Wellenfunktionen an Donor und Akzeptor. Gemäß der bewährten Theorie [Kuz95] erfolgt der Protonen-Transfer bei einer Übergangskonfiguration der langsamen Moden der molekularen Umgebung. Die Aktivierungsenergie setzt sich aus Beiträgen durch die Reorganisation dieser Moden beim Übergang zusammen. Der eigentliche Übergangsprozeß ist ein Tunnelprozeß, dessen Rate von der Transfer-Distanz zwischen Donor- und Akzeptor-Molekül abhängig ist. Die Transfer-Distanz kann einerseits durch die reorganisierenden Moden herabgesetzt werden. Daneben können jedoch auch lokale, symmetrische Moden (Fluktuationen), die nicht zur Reorganisationsenergie beitragen, den Protonen-Transfer durch eine kurzzeitige Verringerung der Transfer-Distanz und die damit verbundene Absenkung der effektiven Energie-Barriere unterstützen.

Ein Ausdruck für die Stromdichte lautet im Falle der Entkopplung der reorganisierenden Moden und der symmetrischen Fluktuationsmoden [Cap94/2]:

$$\ln j = \text{const.} - \frac{1}{2} \ln t - 2E \frac{\sinh^2 \left(\frac{\omega_r}{4t} \right)}{\omega_r \sinh \left(\frac{\omega_r}{2t} \right)} - r^2 \frac{2 \tanh \left(\frac{\omega_s}{4t} \right)}{g^2 + 2 \tanh \left(\frac{\omega_s}{4t} \right)}, \quad (2.16)$$

wobei hier für den vorliegenden Fall des Transportes parallel zur Oberfläche ein Symmetrie-Faktor $1/2$ benutzt wurde. Die folgenden Notationen wurden verwendet: $t = T/T_r$ ($T_r = 300$ K) ist die reduzierte Temperatur; $E = E_r/k_B T_r$ ist die normierte Reorganisationsenergie der lokalen Mode der Umgebung; $\omega_r = \hbar \omega_L/k_B T_r$ ist die normierte Frequenz dieser lokalen, reorganisierenden Mode (diese Bewegung sollte nicht zu

schnell sein, da das Proton auf der neuen Position verharren und nicht zurücktunneln soll, d.h. $\omega_r < 1$); in Ermangelung detaillierter Informationen über die mikroskopische Struktur werden E und ω_r als freie Parameter mit $E_r \sim 0.5...1$ eV und $\omega_r \sim 0.1...1$ behandelt; $\omega_s = \hbar\omega_s/k_B T_r$ ist die normierte Frequenz der symmetrischen Mode ($\omega_s > \omega_r$, da die symmetrische Mode nicht ratenlimitierend sein soll); $r = x_t/\lambda_p$ ist die normierte Transfer-Distanz des Protons, wobei x_t (~ 1 Å) die eigentliche Transfer-Distanz und $\lambda_p = \sqrt{\hbar/m_p\omega_p} \sim 0.12$ Å die Amplitude der Nullpunkt-Schwingungen des Protons ist ($\omega_p \sim 6 \times 10^{14} s^{-1}$: Frequenz des Protons im Proton-Donor-Komplex, $m_p = 1.6726 \times 10^{-27}$ kg: Proton-Ruhemasse); g ist die dimensionslose Kopplungskonstante, welche die Tunnelbarriere des Protons mit den Vibrationen der symmetrischen Mode koppelt, $g = \lambda_s/\lambda_p = \sqrt{m_p\omega_p/m_s\omega_s} \sim 1...2$.

In einer trockenen Pore ($\lambda < 5$) findet Transport von Protonen nur in den Hydrathüllen der SO_3^- -Gruppen statt. Die molekulare Wasserstruktur an der Porenoberfläche richtet sich an diesen Gruppen aus. Die elementare nichtsymmetrische Mode, die die Aktivierungsenergie bestimmt, könnte die Schwingung oder Rotation einer H-Brücken-Bindung sein. Für die symmetrische Mode kommen Streck- oder Biegemoden benachbarter SO_3^- -Gruppen in Frage, durch welche die Transfer-Distanz reduziert wird.

Die Modell-Gleichung, Gl.(2.16), wird benutzt, um experimentelle Leitfähigkeitsdaten von Cappadonia et al. [Cap95] für eine trockene Membran im Temperaturbereich 250-300 K anzufitten. Eine sehr gute Übereinstimmung wird mit $E_r = 0.95$ eV (zum Vergleich: die Stärke einer H-Brückenbindung ist $\sim 0.1...0.5$ eV), $r = 6$ ($x_t = 0.72$ Å, $\lambda_p = 0.12$ Å), $g = 2$, $\omega_r = 0.7$ und $\omega_s = 3.5$ erzielt, vgl. Abb. 2.4.

Die angegebenen Parameterwerte erscheinen vernünftig. Typische IR-Bänder der SO_3^- -Gruppen in PFSI-Membranen liegen im Bereich $1000-1400$ cm^{-1} (Kapitel 6 in [Sch95]). Dies entspricht $\omega_s \sim 2.5-3.5$. Die stärkeren H-Brückenbindungen an der Oberfläche spiegeln sich in dem Wert von E_r wider. Die Frequenz ω_r der lokalen, reorganisierenden Mode (~ 300 cm^{-1}) ist im Vergleich zu typischen Moden eines Wassermoleküls in flüssigem Wasser (z.B. Biegemode: 1640 cm^{-1}) sehr klein.

Der Fit ist jedoch nicht stabil. Eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Arrhenius-Plots wird zum Beispiel auch mit $E_r = 1.75$ eV, $\omega_r = 3.5$ (~ 1400 cm^{-1}) und $\omega_s \gg 1$ erreicht.[§] Letztere Parametrisierung korrespondiert zu einer sehr steifen Oberflächenwasserstruktur (E_r , ω_r groß) und einer sehr hochfrequenten und damit nur schwach angeregten symmetrischen Mode. Eine gleichhohe Übergangsrate wie mit der zuvor diskutierten Parametrisierung wird in diesem Fall nur dann erzielt, wenn die

[§]Die symmetrischen Moden tragen in diesem Fall wegen $\omega_s \gg 1$ nicht zur Temperaturabhängigkeit bei; r und g bestimmen jedoch die Übergangsrate und gehen in den präexponentiellen Faktor ein.

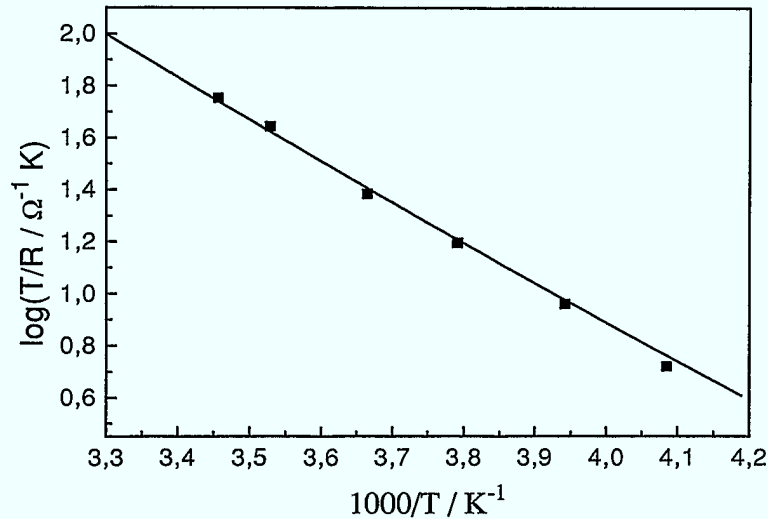


Abbildung 2.4: Arrhenius-Plot der Leitfähigkeit einer trockenen Membran, welche nur das Hydratwasser an den Porenoberflächen enthält, im Temperaturbereich 250–300 K. Experimentelle Daten von Cappadonia et al. [Cap95] werden mit berechneten Daten aus der Theorie des Protonen-Transfers verglichen.

Transferdistanz entsprechend kleiner (r klein) oder die Kopplung an die symmetrische Mode entsprechend stärker ist (g groß).

Die Protonen-Mobilität ist im Porenvolumen sehr viel größer als in der ca. 1–2 Monolagen dicken Oberflächenschicht. Infolgedessen ist die Leitfähigkeit, d.h. das Produkt aus Protonen-Konzentration und Mobilität, im Porenvolumen wesentlich größer als an der Porenwand, obwohl die Protonen-Konzentration von der Porenwand zum Porenzentrum hin um etwa einen Faktor 30 abnimmt, vgl. Tab. 2.1.

Die Kinetik des Protonen-Transports im Volumen angeschwollener Poren ist derjenigen in freiem Volumenwasser sehr ähnlich [Kre93]. Die Auswirkungen der SO_3^- -Gruppen und der Polymer-Matrix machen sich in diesem Bereich offenbar nur geringfügig bemerkbar. Es werden daher für PFSI-Membranen ähnliche Mechanismen des Protonen-Transports wie in freiem Volumenwasser postuliert. Protonen-Transfer in Wasser wird häufig im Zusammenhang mit zwei verschiedenen Mechanismen diskutiert [Kre93]: dem *Grotthus-Mechanismus*, d.h. das Hüpfen von Protonen, welches durch Umorientierung der beteiligten Wassermoleküle ermöglicht wird, und dem *Vehikel-Mechanismus*, bei welchem die Protonen auf einem Träger-Molekül, zum Beispiel als H_3O^+ oder $H_9O_4^+$, diffundieren (bei gleichzeitiger Gegendiffusion von H_2O). Kreuer et al. [Kre96] und Agmon [Agm96] haben in freiem Volumenwasser für den Grotthus-Mechanismus einen molekularen Protonentransfer-Mechanismus (Strukturdiffusion) vorgeschlagen, bei welchem eine Umorientierung in der zweiten Hydrathülle des Hydronium-Ions der raten-

bestimmende Schritt ist.

Die Relation, in der beide Mechanismen zum Netto-Protonentransport beitragen, ist abhängig von der Wasserstruktur. Eine besser geordnete Struktur des H-Brücken-Netzwerkes in größeren Poren oder bei geringeren Ionenkonzentrationen begünstigt die Strukturdiffusion, da diese ein kollektiver Prozeß ist, wohingegen die simple Vehikel-Diffusion durch Unordnung bevorzugt wird.

Effekte der an den Porenwänden fixierten SO_3^- -Gruppen und der hydrophoben Polymerketten machen sich allerdings lediglich in den 1-2 Monolagen Wasser an den Porenwänden bemerkbar. Die Wasserstruktur im Porenvolumen wird dadurch kaum gestört. Nur in kleinen Poren mit Radien, die der Dicke der Oberflächenwasserschicht vergleichbar sind, kann sich folglich die Wasseraufnahme in der geschilderten Weise auf den Protonentransport-Mechanismus auswirken. Je stärker eine solche Pore angeschwollen ist, desto größer wird der Beitrag der Strukturdiffusion [Kre93]. Ein makroskopischer Effekt, der zu einem Übergang zwischen den verschiedenen Mechanismen korreliert ist, sollte demnach nur dann beobachtbar sein, wenn kleine Poren oder enge Kanäle mit Durchmessern von $\lesssim 10 \text{ \AA}$ eine entscheidende Rolle für die Gesamt-Transportraten spielen.

Der Protonen-Transfer ist ein kollektiver Prozeß, bei welchem auch Wassermoleküle in den Hydrathüllen mitgeführt werden. Dieser *molekulare Wassertransport* ist neben dem bereits diskutierten hydrodynamischen Mechanismus der zweite Anteil, der zum elektro-osmotischen Effekt beiträgt. Diffusion von H_3O^+ (Vehikel-Mechanismus) bedeutet zum Beispiel, daß pro Proton ein Wassermolekül mitgeführt wird. In freiem Volumenwasser werden dadurch entstehende lokale Konzentrationsunterschiede durch die Gegendiffusion von Wassermolekülen instantan ausgeglichen. In der porösen Membran ist diese Gegendiffusion jedoch behindert.[¶] Beim Grotthus-Mechanismus oder dem von Kreuer et al. sowie Agmon diskutierten Strukturdiffusionsmechanismus ist das Verhältnis der Transportraten von H^+ zu H_2O größer als 1 (~ 2.5 in der vollständig gesättigten Membran) [Kre95].

Es gibt somit einen mit der Protonenleitfähigkeit korrelierten Nettowassertransport, der als elektro-osmotischer Effekt gemessen wird. Dieser setzt sich im allgemeinen aus einer hydrodynamischen und einer molekularen Komponente zusammen. Der molekulare Beitrag ist ~ 1 bei kleinem w (Vehikel-Mechanismus). Mit zunehmendem w nimmt dieser Beitrag jedoch ab, da die Strukturdiffusion, die mit größerem w an Bedeutung gewinnt, einen geringeren Wassertransport impliziert.

[¶]Je geringer der Wassergehalt der Membran ist, desto größer ist diese Behinderung, d.h. desto schlechter ist die hydraulische Permeabilität, vgl. **Kapitel 4**.

Experimentell werden an Nafion 117 über einen großen Bereich von λ ($\lambda \approx 1-14$) elektro-osmotische Koeffizienten $n \approx 1$ gemessen. Erst wenn die Membran in flüssigem Wasser weiter aufquillt (auf $\lambda \approx 22$), steigt n auf $\approx 2-3$ (bei Raumtemperatur) an [Zaw95]. Der nahezu konstante Wert von eins für $\lambda < 14$ kann somit durch den molekularen Mechanismus erklärt werden, falls die transportierte Spezies ein Hydronium-Ion (Vehikel) ist. Die hydrodynamische Komponente scheint bei diesen λ unterdrückt zu sein, vermutlich durch die Existenz enger Hälse in den wasserführenden Pfaden. Erst bei stärkerem Aufquellen weiten sich diese Hälse auf und der damit anwachsende hydrodynamische Beitrag n_{hydr} führt zum effektiven Anstieg auf $n \approx 2-3$.

Der experimentell beobachtete Anstieg von n für $\lambda \approx 22$ könnte nach diesem Szenario ein Indiz für einen Übergang von einer Netzwerkstruktur sphärischer Cluster, die durch enge Hälse verbunden werden, zu einer Struktur zylindrischer Poren sein. Dieses Szenario mit einem Übergang von einer Struktur sphärischer Poren und enger Kanäle in einer Wasserdampfatosphäre zu einer Struktur zylindrischer Poren beim Aufquellen in flüssigem Wasser befindet sich im Einklang mit ähnlichen Vorstellungen für die Evolution von der trockenen Membran zur Nafion-Lösung [Lop94].

2.4 Klassifizierung

In diesem Kapitel wurde eine detaillierte Charakterisierung der Eigenschaften von PEM gegeben. Ausgehend von der chemischen Struktur der Polymermoleküle in Abb. 2.1 wurden Relationen zwischen den hydrophob|hydrophilen Eigenschaften des Polymers, der phasenseparierten Membran-Struktur, der Wasserstruktur im Poren-Netzwerk, der Protonenverteilung in einzelnen Poren und unterschiedlichen Beiträgen zur Protonen- und Wassermobilität diskutiert. Die beschriebenen Struktur- und Transporteigenschaften erlauben es, verschiedene Membran-Typen nach wesentlichen Merkmalen zu klassifizieren.

Das wichtigste Merkmal von PEM ist die *Phasenseparation* beim Kontakt mit Wasser und die Abhängigkeit der Transporteigenschaften von w . Der Grad der *Aggregation* zu den sogenannten Ionen-Clustern ist umso höher, je ausgeprägter die hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften sind. Dies erklärt die überlegenen Eigenschaften der perfluorierten, stark hydrophoben PEM gegenüber instabilen Membranen auf Kohlenwasserstoff-Basis. Durch die Existenz hydrophober, teilweise kristalliner Bereiche besitzen PFSI-Membranen eine sehr gute mechanische Stabilität, obwohl die einzelnen Polymerketten nur schwach vernetzt sind und das Polymer-Gerüst somit thermoplastisch ist. In Membranen mit größerer Elastizität durch Vernetzung oder durch

partiell kristalline Bereiche stellt sich makroskopisch eine homogenere Wasserverteilung ein.

Das Netzwerk der Ionen-Cluster und Kanäle bildet die *wasserführenden Pfade* im System. Diese sind verantwortlich für die Transporteigenschaften. Es werden zwei *Wasserumgebungen* an den Porenwänden und in den Porenvolumina mit stark voneinander abweichenden dynamischen Eigenschaften für Protonen- und Wassertransport unterschieden. Korrespondierend dazu existieren zwei verschiedene *Porentypen*: *trockene* Poren (nur Oberflächenwasser an den Porenwänden) mit einer nur geringen Oberflächenleitfähigkeit und *angeschwollene* Poren (Volumenwasser) mit einer sehr guten, bulkähnlichen Leitfähigkeit. Diese Typen bilden ein *Perkolationsnetzwerk*, dessen Eigenschaften von der makroskopischen Homogenität der Wasserverteilung abhängig sind. Ein hoher Verknüpfungsgrad angeschwollener Poren ist die Voraussetzung für eine gute Leitfähigkeit des Gesamtsystems. Diese Effekte werden in **Kapitel 3** untersucht.

Der *elektro-osmotische* Effekt wird durch die Membran-Struktur und durch die Mechanismen des Protonentransports kontrolliert. Die Membranstruktur im Gleichgewicht mit einer Wasserdampfatosphäre (sphärische Cluster, enge Kanäle) weicht von derjenigen ab, die sich im Gleichgewicht mit flüssigem Wasser ausbildet (zylindrische Poren, keine engen Hälse). Eine volumenartige Kinetik des Protonen- und Wassertransports ergibt sich bereits im ersten Fall (gute Leitfähigkeit), während der elektro-osmotische Effekt (hydrodynamischer Anteil) jedoch durch die Existenz der engen Hälse unterdrückt wird ($n \approx 1$). In den zylindrischen Poren der in flüssigem Wasser aufgequollenen Membran ist die Leitfähigkeit geringfügig besser. Der elektro-osmotische Effekt hingegen nimmt aufgrund des offenbar nicht mehr unterdrückten hydrodynamischen Anteils stark zu ($n \approx 2-3$).

Eine gute Membran ist nach den hier vorgestellten Konzepten ausgezeichnet durch:

- einen hohen Aggregationsgrad von Wasser und Ionen zu Ionen-Clustern,
- eine gute hydrophob|hydrophile Phasenseparation (zu erzielen durch Perfluorierung),
- eine gute Elastizität (Perfluorierung, kristalline Bereiche, Vernetzung),
- eine homogene Wasserverteilung in einem gut ausgebildeten Poren-Kanalnetzwerk (geringes EW), die Konnektivität der Poren ist eine kritische Größe ist,
- eine volumenartige Protonen-Mobilität in wassergefüllten Poren, d.h. eine gute Leitfähigkeit,

- unterdrückten elektro-osmotischen Transport, zu bewerkstelligen durch die Kontrolle der Struktur (Existenz enger Hälse in wasserführenden Pfaden) und der Transportmechanismen.

2.5 Membranmodifikation

Die elektrophysikalischen Membraneigenschaften werden durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst, durch deren gezielte Variationen ein *verbessertes Membrandesign* erreicht werden kann.

Membrandicke. Der am einfachsten modifizierbare Parameter ist die Membrandicke.

Dünnere Membranen, wie z.B. Nafion 112 ($\sim 50 \mu\text{m}$) im Vergleich zu Nafion 117 ($\sim 175 \mu\text{m}$), besitzen bessere Transporteigenschaften für Protonen und Wassermoleküle [Zaw93/1]. Separationseigenschaften und mechanische Stabilität verschlechtern sich allerdings. Parasitäre Verluste durch die Permeation von H_2 und O_2 wachsen bei abnehmender Dicke an.

Polymereigenschaften. PEM auf Kohlenwasserstoffbasis haben keine ausreichende Stabilität (z. B. Polystyrene, vernetzt mit Divinyl-Benzen, ist instabil oberhalb 70°C). Der Durchbruch in der Stabilität wurde durch die Einführung der PFSI-Membranen (Nafion, Dow) erzielt. Perfluorierung ist verantwortlich für die hochgradige Phasenseparation, welche wiederum für die günstigen Transporteigenschaften und die Stabilität sorgt [Sch90].

Perfluorierung. Mit der Perfluorierung stiegen die Membrankosten drastisch an. Für die massenhafte Kommerzialisierung von PEFC ist es indes notwendig, die Membrankosten enorm zu senken ohne signifikante Einbußen der elektrophysikalischen Eigenschaften hinnehmen zu müssen. Neuere Trends der Membranentwicklung zielen deshalb darauf ab, den Grad der Fluorierung zu reduzieren [Sch90]. Die Langzeitstabilität erweist sich dabei jedoch als sensibel abhängig vom Grad der Fluorierung. Ähnlich gute Leitfähigkeitseigenschaften wie mit Nafion werden inzwischen auch mit vollkommen fluorfreien Membranen durch neue Prozeduren der Vernetzung erzielt [Ker98].

Elastizität. PFSI-Membranen vom Nafion-Typ sind nicht vernetzt. Die Membran-Elastizität entsteht in diesen Membranen durch die hydrophob|hydrophile Phasenseparation, durch die Ausbildung eines Ionen-Cluster-Netzwerkes als quasi-vernetzender Struktur und durch die Existenz kristalliner Polymerbereiche. Ela-

stizität ist essentiell für eine homogene Wasserverteilung in der Membran und somit für deren Perkolationsseigenschaften. Bei Reduktion des Fluorierungsgrades in strahlungsgepfropften Membranen können die erforderliche Elastizität und Stabilität durch das Einfügen vernetzender Moleküle erreicht werden [Bue95, Hol96, Leh95].

Vorbehandlung, Betriebsbedingungen. Die Wasseraufnahme der Membran kann durch die Vorbehandlungsprozedur und die Betriebsbedingungen beeinflusst werden [Zaw93/1].

Ionengruppe. Sulfonyl-Gruppen (SO_3^-) sind stärkere Säuren als Carboxyl-Gruppen (CO_2^-). Sulfonierte Membranen haben daher eine stärkere Tendenz zur Hydratation, eine größere Wasseraufnahme und bessere Transporteigenschaften. Der Ionen-Aggregationsgrad in carboxylierten Membranen ist wesentlich geringer.

EW. Die Wasseraufnahme kann durch das EW gesteuert werden. Bei kleinerem EW (z.B. die Dow-Membran mit EW 800 im Vergleich zu Nafion 117 mit EW 1100) quillt die Membran stärker auf und die Leitfähigkeit ist folglich besser. Die Langzeit-Stabilität wird allerdings schlechter. Bei zu geringem EW besteht die Gefahr der Membranauflösung. Ein hoher Wassergehalt impliziert jedoch nicht zwingend eine gute Leitfähigkeit. Letztere ergibt sich erst dann, wenn die wasserführenden Bereiche untereinander auch einen hohen Vernetzungsgrad aufweisen, so daß sich das Wasser makroskopisch homogen verteilen kann.

Bezeichnung	Methode	Resultate	Literatur
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung, Kontrast sensitiv bezüglich Elektronendichte, Auflösung: einige 10 Å	Ionen-Cluster-Morphologie (Ionomer-Peak), Aggregation von Ionen und Wasser, Cluster-Abstand und Größe, Anschwellverhalten	[Gie81, Lop97], [Fuj81], Kap. 5 in [Sch95]
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung, Kontrast bezüglich Kerneigenschaften, abhängig vom Streuquerschnitt	wie SAXS, Diamantgitter-ähnliche Nahordnung der Ionen-Cluster, eingebettet in ungeordnetem Cluster-Gas	[Leh98, Lop97], [Mos96, Dre90], Kap. 5 in [Sch95]
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung, Auflösung: einige Å	kristalline Strukturen im Polymergerüst, ~ 10 % Kristallinität in Nafion 117	[Gie81, Fuj81], [Sta82]
TEM, SEM	Elektronenmikroskopie	Wasserverteilung (homogen - heterogen), Morphologie, 3 unterschiedliche Phasen (ionisch, organisch, gemischt), Größe der Ionen-Cluster	[Cey78, Han81]
IR, FTIR	Infrarot-Spektroskopie	lokale, molekulare Struktur (Polymer, Ionen, Wasser), Aggregationsgrad, Cluster-Geometrie, Best. des EW	[Fal80, Ost83], [Rie87], Kap. 6 in [Sch95]
ESR	Elektronenspinresonanz, paramagnetisches System in statischem Magnetfeld, Übergänge zwischen Zeeman-Niveaus	atomare, molekulare Struktur und Dynamik, phasenseparierte Morphologie, Aggregation	Kap. 7 in [Sch95]
NMR	Kernspinresonanz, Übergänge zwischen Niveaus magnetischer Kerne (^{19}F , ^{13}C , ^1H)	Zustand und Dynamik des Wassers, Wasser-Diffusion (PFG-NMR), verschiedene Wasserumgebungen, Aktivierungsenergien	[Che95, Kre93], [Vol89, Zaw93/1], [Zaw91], Kap. 8 in [Sch95]
IS	Impedanzspektroskopie, Abhängigkeit von w , T und Vorbehandlung	Protonen-Mobilität (Mechanismen), Aktivierungsenergien, Wasserstruktur, Perkolationseigenschaften	[Ana96, Bue96], [Cap94/1, Che95], [Kre93, Sum98], [Zaw93/1]
Porosimetrie	Kapillardruck-Isotherme (Arbeitsflüssigkeit)	Porträt der porösen Struktur, Anschwellverhalten	[Div98, Vol88/2]

Tabelle 2.2: Auswahl experimenteller Methoden zur elektrophysikalischen Charakterisierung der Struktur und der Transporteigenschaften von PEM.

Kapitel 3

Zufallsnetzwerk-Modell für PEM

3.1 Grundlagen

3.1.1 Einführung

In diesem Kapitel wird ein Modell zur Simulation der komplexen Impedanz von Polymer-Elektrolyt-Membranen vorgestellt. Die Aufstellung des Modells, welches auf den in **Kapitel 2** geschilderten experimentellen Resultaten über die Membran-Struktur aufbaut, sowie die Lösung der zugehörigen Gleichungen und der Vergleich mit experimentellen Resultaten bilden einen der drei Hauptbestandteile dieser Arbeit [Eik97].

In diesem Modell wird die Membran *ex-situ*, d.h. außerhalb der Brennstoffzellen-Konfiguration, untersucht. Die komplexeren Vorgänge mit Reaktionen in den porösen Elektroden auf den Membranseiten und mit dem Transport von Reaktanden und Reaktionsprodukten werden in diesem Teil nicht berücksichtigt. Allein die Eigenschaften der Membran für den Protonentransport werden betrachtet. Dabei wird angenommen, daß in der Membran isotherme Bedingungen herrschen.

Im Mittelpunkt des Interesses der Membranforschung für PEFC stehen nach wie vor die perfluorierten, schwefelsauren Ionomere (PFSI), d.h. Nafion und seine Derivate (z.B. Dow, Asahi, Aciplex). Obwohl dieser Membrantyp ursprünglich nicht für die Verwendung in PEFC entwickelt wurde, weisen die PFSI momentan die günstigsten Eigenschaften im PEFC-Betrieb auf.

3.1.2 Welche Phänomene werden beobachtet?

In **Kapitel 2** wurde die Rolle der Konnektivität der wasserführenden Bereiche für die Protonen-Leitfähigkeit und andere Transporteigenschaften der Membran hervorgehoben. Es wird daher prinzipiell erwartet, *Perkolationsphänomene* [Isi92, Sah95, Sta94] in diesen Eigenschaften zu finden. In einer Vielzahl von Veröffentlichungen wurden die Transporteigenschaften (Diffusion, Leitfähigkeit) von PEM als Funktionen von w untersucht, vgl. Tab. 2.2. Zawodzinski et al. [Zaw93/2] berichteten für Nafion 117 und zwei ähnliche perfluorierte Membranen (Dow, Membrane C) Perkolationsgrenzen bei $w_c \lesssim 2-3$. In diesen Proben existiert stets eine endliche Leitfähigkeit, welche allerdings für $w < w_c$ auf sehr niedrige Werte abfällt. Oberhalb von w_c ist $\sigma(w)$ für Nafion 117 nahezu eine gerade Linie. In den beiden anderen Proben wurden dagegen Knicke in $\sigma(w)$ beobachtet, welche mit der geringeren mechanischen Stabilität aufgrund des kleineren EW erklärt werden könnten. Die Leitfähigkeit der gesättigten Membran ($\lambda \approx 20$) ist am geringsten für Nafion 117 ($\sigma \approx 0.07 \text{ S cm}^{-1}$ bei $T = 30^\circ\text{C}$), wegen des größten EW.

Volfkovich et al. [Vol88/1] präsentierten detaillierte experimentelle Untersuchungen für eine andere Klasse perfluorierter PEM (MK-40) mit einer heterogenen Morphologie. Dabei wurden in einem engen w -Bereich dramatische Veränderungen des Anschwellverhaltens mit einem starken Anstieg der Zahl der Mikroporen festgestellt. Als Folge steigt die Leitfähigkeit bei dem zugehörigen kritischen Wassergehalt w_c ebenfalls drastisch an (um mehrere Größenordnungen). Der kritische Wert w_c liegt wegen der heterogenen Struktur bei wesentlich höheren Werten als in Nafion. Die Sättigungsleitfähigkeit dieser Membranen ist um mindestens eine Größenordnung kleiner als diejenige von Nafion 117.

Bereits in früheren Untersuchungen wurden Konzepte der Perkolationstheorie benutzt, um Transportphänomene in Nafion zu beschreiben. Auf der Basis des Ionen-Cluster-Modells für die morphologische Struktur diskutierten Hsu et al. [Hsu80, Hsu83] die perkolutiven Aspekte des Ionen-Transports. Eine gute Übereinstimmung zwischen der experimentell gefundenen Leitfähigkeits-Variation mit dem Wasservolumenanteil und dem Perkulationsgesetz, Gl.(1.6), wurde festgestellt. Der empirisch bestimmte kritische Wasservolumenanteil lag bei 10%. Dieser sehr niedrige Wert der Perkulationsgrenze, der kleiner als der theoretisch vorhergesagte Wert für ein dichtest-gepacktes, ungeordnetes System harter Kugeln ist (15%), wurde durch die bimodale Porengrößenverteilung (Poren, Kanäle) des Cluster-Netzwerk-Modells erklärt. Untersuchungen der Perkolationseigenschaften von Wódzki et al. [Wod85] führten zu ähnlichen Resultaten. Von Gavach et al. [Gav89] bestimmte Perkulationsgrenzen lagen bei 20-30% Volumenanteil. Gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Perkulationsgesetz besteht allerdings nur bei niedrigem Wassergehalt. Es gab darüberhinaus keine Ansätze, eine selbstkonsistente

Theorie der Leitfähigkeit aufzustellen, welche strukturelle Effekte des Anschwellens und unterschiedliche Transportmechanismen einbezieht.

3.1.3 Charakterisierung des Modells

Ein geeignetes Modell zur Beschreibung der komplexen Admittanz in PEM sollte auf den in **Kapitel 2** dargestellten, experimentell belegten Erkenntnissen über die morphologische Struktur der Membranen aufbauen und die Abhängigkeit der elektrophysikalischen Eigenschaften vom Wassergehalt sowie von der Konnektivität der wasserführenden Bereiche erklären können.

In dem Modell, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde [Eik97], wird die morphologische Struktur der wasserführenden Bereiche auf ein Zufallsnetzwerk abgebildet. Dieses Netzwerk-Modell, bestehend aus sphärischen Poren (den eigentlichen Ionen-Clustern) und Porenverbindungen durch kurze, schmale Kanäle, ist in Abb. 3.1 dargestellt.

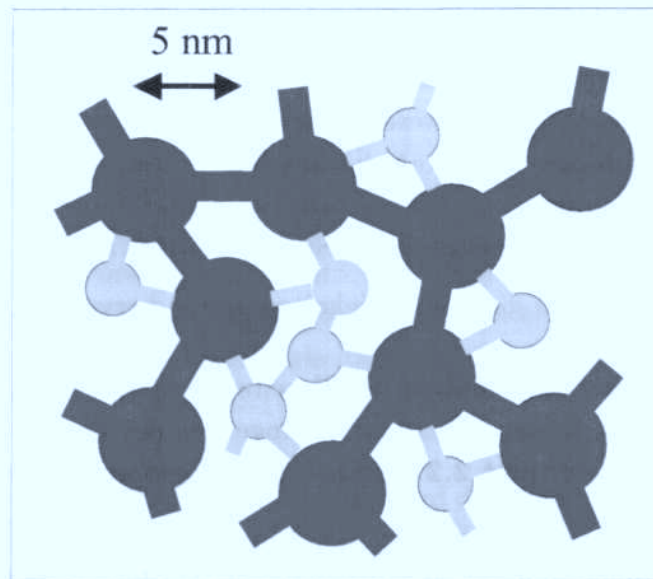


Abbildung 3.1: Zufallsnetzwerk-Modell für phasenseparierte PFSI-Membranen. Unterscheidung zwischen wassergefüllten, großen Poren („Bulk“-Wasser), im Text als blaue Poren bezeichnet, und trockenen, kleinen Poren (nur Oberflächenwasser), im Text als rote Poren bezeichnet. Porenverbindungen entstehen durch kurze, schmale Kanäle.

Die komplexe Abhängigkeit zwischen (1.) dem *Wassergehalt* w als extern kontrollierbarer Variablen, (2.) der *morphologischen Struktur* der Membran, welche durch Polymereigenschaften wie EW und Vorbehandlung bestimmt wird, und (3.) der *Wasserstruktur* in

den Poren oder Kanälen, welche den Mechanismus des Protonen-Transports beeinflusst, determiniert die Ausgangsvariable, d.h. die Leitfähigkeit (oder komplexe Admittanz) der gesamten Membran als Funktion von w , d.h. $\sigma(w)$.

Üblicherweise werden Perkolationphänomene in der Literatur für starre Systeme untersucht: Die Eigenschaften einer starren Gitterkonfiguration werden als Funktion der zufälligen Besetzung der Gitterpunkte mit unterschiedlichen physikalischen Objekten berechnet, z.B. leitende/isolierende Objekte [Sta94]. In der vorliegenden Arbeit besteht eine zusätzliche Schwierigkeit darin, daß nicht nur die verschiedenen Verteilungen unterschiedlicher Elemente auf einem vorgegebenem starren Gitter betrachtet werden müssen, sondern zusätzlich auch die Gitterformationen, verursacht durch das Anschwellen des Gesamtsystems, abhängig von w sind. Das zugrundeliegende Gitter ist in diesem Sinne ein „elastisches“ System, welches sich mit variierendem w reorganisiert. Eine ausführlichere Behandlung dieses Themas befindet sich in **Kapitel 2**.

3.1.4 Zielsetzung, Ansatz und Überblick

Ziel des hier vorgestellten Modells ist es, einen konsistenten Rahmen für die Beschreibung unterschiedlicher Leitfähigkeitseigenschaften von verschiedenen Membrantypen bereitzustellen. Dabei sollen die wesentlichen Merkmale sowohl des Anschwellverhaltens als auch des Protonen-Transports berücksichtigt werden. Die Schlüsselvariable des Modells ist der Wasseranteil w . Die zu beantwortende Frage ist: Was passiert in der Membran, während sich die mikroporöse Struktur mit Wasser füllt?

Es gibt drei Effekte, durch die Abhängigkeiten von w hervorgerufen werden:

- Die spezifischen Eigenschaften des Porenwassers sind abhängig von w . Die Unterscheidung der beiden Wasserumgebungen an der Porenwand und im Porenvolumen, die in **Abschnitt 2.2** ausführlich beschrieben wurde, ist in Abb. 3.2 noch einmal veranschaulicht.
- Die Poren- und Kanalgeometrien (Durchmesser, Länge) variieren mit w .
- Die Konnektivität des Poren-Kanal-Netzwerkes ist abhängig von w .

Eines der Ziele dieser Arbeit besteht darin, die Auswirkungen dieser verschiedenen Effekte zu unterscheiden, um eine Hierarchie ihrer Wichtigkeit aufstellen zu können.

Hierzu wurde ein *Zweizustandsmodell* mit zwei Typen („Farben“) von Poren aufgestellt, vgl. Abb. 3.1. Die „roten“ Poren enthalten nur das Hydratwasser an den Porenwänden für die Dissoziation der polaren Kopfgruppen (SO_3^-H^+), siehe Abb. 3.2.

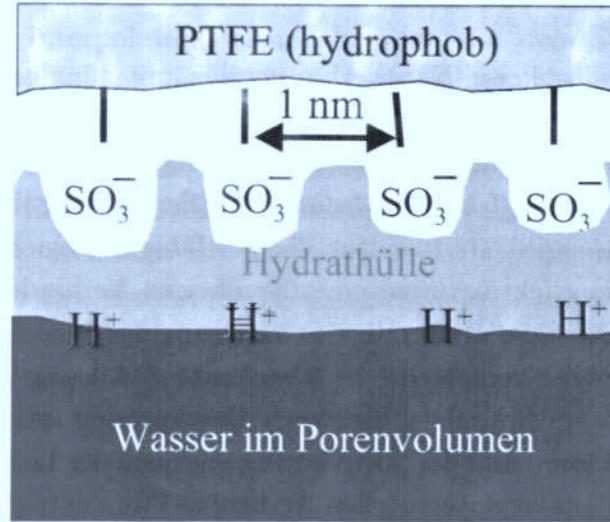


Abbildung 3.2: Verhältnisse in der Nähe der Porenwand. Zwei verschiedene Wasserumgebungen existieren: Wasser an der Porenwand, d.h. in den Hydrathüllen der fixierten SO_3^- -Gruppen (ca. 1 Monolage), und Wasser im Porenvolumen. In den trockenen (roten) Poren aus Abb. 3.1 existiert nur das Wasser an den Porenwänden.

Diese Poren behalten unabhängig von w ihre ursprüngliche, nichtangeschwollene Gestalt bei. „Blaue“ Poren hingegen enthalten zusätzliches Wasser im Poren-Volumen, welches dynamische Eigenschaften hat, die denen von freiem Volumenwasser vergleichbar sind [Kre93]. Blaue Poren schwellen mit der Wasseraufnahme an. Die Unterscheidung der beiden Porentypen steht folglich in direkter Beziehung zu den zwei in **Kapitel 2** unterschiedenen elementaren Leitfähigkeitsbeiträgen entlang der Porenwände (rote Poren) und durch die Porenvolumina (blaue Poren).

Durch die hier beschriebenen formalen Schritte wird der Protonen-Transport im Poren-Kanal-Netzwerk auf ein Perkulationsproblem von roten und blauen Gitterplätzen abgebildet, vgl. **Abschnitt 3.2**. Die Variable, welche die Eigenschaften des Perkulationsgitters bestimmt, ist der *relative Anteil blauer Poren* x , definiert durch

$$x(w) = \frac{N_b(w)}{N(w)}. \quad (3.1)$$

Sowohl die Zahl blauer Poren, N_b , als auch die Gesamtzahl der Poren, N , sind Funktionen von w .

3.1.5 Übersicht

Die Eigenschaften dieses Poren-Netzwerkes werden mit gängigen Methoden der *Zufallsnetzwerktheorie* untersucht, **Abschnitt 3.3**. Die Zufallsverteilung von Porenverbindungen wird vollständig durch x bestimmt. Als erste Näherung wird in **Abschnitt 3.3.2** die *Näherung eines effektiven Mediums* („Effective Medium Approximation“, EMA) benutzt. Diese ergibt als Resultat die Leitfähigkeit einer effektiven Porenverbindung, welche in ein effektives Medium aller übrigen Verbindungen eingebettet ist. In **Abschnitt 3.3.3** wird die notwendige Erweiterung des Modells für die Berechnung der komplexen Admittanz vorgestellt. In **Abschnitt 3.4.1** werden Modell-Parameter diskutiert und es werden Schemata für deren Bestimmung erläutert. Die Werte der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien der Leitfähigkeiten der Netzwerkelemente werden aus experimentellen Arrhenius-Plots extrahiert. Diese werden in **Abschnitt 3.4.2** benutzt, um die Temperatur-Abhängigkeit der Membran-Leitfähigkeit bei verschiedenen x zu berechnen. Unter der Annahme, daß die elementaren Leitfähigkeiten der Netzwerkelemente w -unabhängig sind, können die Resultate für die Membran-Leitfähigkeit in Abhängigkeit von x dargestellt werden. Da jedoch nicht x , sondern w die experimentell zugängliche Größe ist, müssen Relationen zwischen x und w spezifiziert werden. Derartige Relationen $x(w)$ für das sogenannte Anschwellverhalten werden in **Abschnitt 3.5** auf der Grundlage phänomenologischer Betrachtungen aufgestellt.

Durch die Variation der Modellparameter können verschiedene Optionen für die Leitfähigkeit, Kapazität und vollständige Impedanz überprüft werden, **Abschnitt 3.6**. Für Membranen vom Nafion-Typ existieren die meisten experimentellen Resultate und sie weisen gegenwärtig im PEFC-Betrieb die günstigsten Eigenschaften auf. Diesen Membranen gilt konsequenterweise das Hauptaugenmerk der Untersuchungen. Darüberhinaus ist es jedoch wichtig herauszufinden, welche Parametersätze anderes Verhalten hervorrufen oder welche Modifikationen in der Theorie dafür notwendig sind. Eine solche Untersuchung ermöglicht es, Kriterien für die Tauglichkeit von Membranen im PEFC-Betrieb aufzustellen und Anleitungen für gezielte Verbesserungen von Membranen zu geben.

Die Eigenschaften, die in der EMA tatsächlich berechnet werden, sind die Leitfähigkeit und die komplexe Impedanz einer einzelnen, effektiven Verbindung zwischen zwei Poren. Relationen zwischen diesen in der Theorie berechneten Eigenschaften und experimentell überprüfbaren Eigenschaften für gesamte Membranen enthalten Proportionalitätsfaktoren, die von der Probengröße und ihrer Struktur abhängig sind. Unglücklicherweise variieren diese Faktoren mit w . Dieses Verhalten beruht auf dem Anschwellen, d.h. auf der Veränderung der makroskopischen Membran-Größe und der Ände-

rung der Netzwerkeigenschaften. Für den Vergleich mit experimentellen Daten wird daher ein einfaches Interpolationsschema benutzt, mit dem die theoretischen Resultate für die Fälle der vollständig gesättigten Membran, $w = w_s$, und der trockenen Membran, $w = 0$, an korrespondierende experimentelle Resultate angepaßt werden. Dadurch bekommt man für diese beiden Grenzfälle die korrekten Proportionalitätsfaktoren zwischen den Eigenschaften der einzelnen effektiven Verbindung (Theorie) und den spezifischen Eigenschaften der gesamten Probe (Experiment). Bei mittleren w , $0 < w < w_s$, setzen sich die für die beiden Grenzfälle parametrisierten elementaren Leitfähigkeiten zu dem Zufallsnetzwerk mit resultierenden effektiven Netzwerkeigenschaften zusammen. Diese Prozedur enthält daher bereits die Interpolation zwischen den beiden Proportionalitätsfaktoren des trockenen und des vollständig befeuchteten Membranzustands.

3.2 Das Modell

In diesem Abschnitt wird das Modell für die Leitfähigkeit in Poren und Kanälen zusammen mit den elektrischen Äquivalentschaltkreisen für die Leitfähigkeiten der Porenverbindungen, die in der Zufallsnetzwerktheorie benötigt werden, eingeführt.

3.2.1 Leitfähigkeiten der Netzwerkelemente

Den Ausgangspunkt für die Berechnung der Netzwerkeigenschaften bildet die Diskussion der verschiedenen Leitfähigkeitsbeiträge in Poren und Kanälen. Bei $w = 0$ gibt es nur rote Poren. Erst für $w > 0$ wird die Unterscheidung zwischen zwei Typen von Poren notwendig: *rote* und *blaue* Poren. Die spezifischen Leitfähigkeiten der roten Netzwerkelemente werden mit σ_s (rote Poren) und σ_{cs} (rote Kanäle) bezeichnet. Die Berücksichtigung der Abhängigkeit von den Geometrien der Netzwerkelemente führt auf die beiden oberflächenbestimmten Beiträge zur Protonenleitfähigkeit in der Membran: $\tilde{\sigma}_s$, Oberflächenleitfähigkeit in roten Poren; $\tilde{\sigma}_{cs}$, Oberflächenleitfähigkeit in roten Kanälen. Voraussetzungsgemäß sind die Eigenschaften der roten Elemente unabhängig von w .

In blauen Poren und Kanälen zwischen blauen Poren sind die spezifischen Leitfähigkeiten abhängig von w , $\sigma_w(w)$ (blaue Poren) und $\sigma_{cw}(w)$ (blaue Kanäle). Wiederum führt die Berücksichtigung von Poren- und Kanal-Geometrien auf zwei verschiedene Leitfähigkeitsbeiträge durch blaue Netzwerkelemente: $\tilde{\sigma}_w(w)$, Leitfähigkeit in blauen Poren; $\tilde{\sigma}_{cw}(w)$, Leitfähigkeit in blauen Kanälen. Es wird im folgenden davon ausgegangen, daß $\tilde{\sigma}_w > \tilde{\sigma}_s$ und $\tilde{\sigma}_{cw} > \tilde{\sigma}_{cs}$ ist.

3.2.2 Verbindungen zwischen Poren

Das Zufallsnetzwerk-Modell der Membran operiert mit der zufälligen Besetzung und Verteilung der beiden Porentypen auf die Gitterplätze. Dadurch wird die Zufallsverteilung von *Poren-Verbindungen* determiniert. Da nur zwei Typen von Poren unterschieden werden, existieren drei elementare Typen von Verbindungen, die durch einfache Äquivalentschaltkreise dargestellt werden können, vgl. Abb. 3.3. Diese Verbindungen

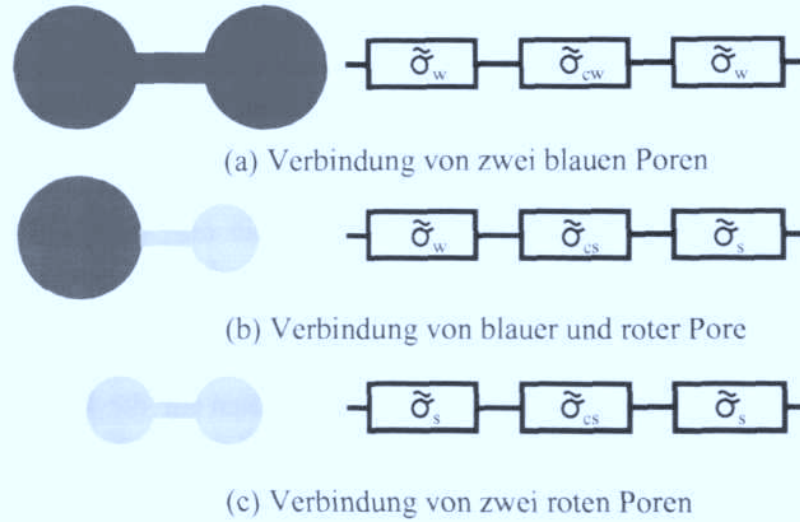


Abbildung 3.3: Die drei Arten von elementaren Verbindungen zwischen blauen und roten Poren und die zugehörigen Äquivalentschaltkreise der elementaren Leitfähigkeiten.

haben die folgenden Leitfähigkeiten:

- Verbindung von zwei blauen Poren,

$$\sigma_{bb} = \frac{\tilde{\sigma}_w \tilde{\sigma}_{cw}}{\tilde{\sigma}_w + 2\tilde{\sigma}_{cw}}, \quad (3.2)$$

- Verbindung von blauer und roter Pore,

$$\sigma_{br} = \frac{\tilde{\sigma}_w \tilde{\sigma}_s \tilde{\sigma}_{cs}}{\tilde{\sigma}_w \tilde{\sigma}_s + \tilde{\sigma}_w \tilde{\sigma}_{cs} + \tilde{\sigma}_s \tilde{\sigma}_{cs}}, \quad (3.3)$$

- Verbindung von zwei roten Poren,

$$\sigma_{rr} = \frac{\tilde{\sigma}_s \tilde{\sigma}_{cs}}{\tilde{\sigma}_s + 2\tilde{\sigma}_{cs}}. \quad (3.4)$$

Diese Gleichungen definieren die Eigenschaften einzelner Poren-Verbindungen. Die Relation $\sigma_{rr} \leq \sigma_{br} \leq \sigma_{bb}$ ist offensichtlich erfüllt.

3.3 Zufallsnetzwerk-Theorie

3.3.1 Verteilung der Porenverbindungen

Es wird das Zufallsnetzwerk von Leitfähigkeiten betrachtet, welche den Verbindungen zwischen jeweils zwei Poren zugeordnet werden. Die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die drei Typen von Porenverbindungen in dem Netzwerk vertreten sind, werden durch den relativen Anteil x der blauen Poren bestimmt,

$$p_{bb}(w) = x(w)^2, \quad (3.5)$$

$$p_{br}(w) = 2x(w)(1 - x(w)), \quad (3.6)$$

$$p_{rr}(w) = (1 - x(w))^2. \quad (3.7)$$

Die Verteilungsfunktion

$$f(\sigma) = p_{bb}(w)\delta(\sigma - \sigma_{bb}(w)) + p_{br}(w)\delta(\sigma - \sigma_{br}(w)) + p_{rr}(w)\delta(\sigma - \sigma_{rr}(w)) \quad (3.8)$$

definiert die Wahrscheinlichkeit, mit der eine beliebig ausgewählte Porenverbindung die Leitfähigkeit $\sigma_{bb}(w)$, $\sigma_{br}(w)$ oder $\sigma_{rr}(w)$ hat.

Die Aufgabe besteht jetzt darin, für das durch die zufällige Verteilung von Porenverbindungen definierte Netzwerk der Verbindungsleitfähigkeiten die *Kirchhoff'schen Gleichungen* zu lösen. Im allgemeinen kann dieses komplexe Problem nur mit Computersimulationen (Monte-Carlo-Simulationen) angegangen werden. In dieser Arbeit wird jedoch eine approximative analytische Lösung benutzt, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.3.2 Näherung eines effektiven Mediums (EMA)

Der einfachste Ansatz für die Lösung des im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Problems ist die SB-EMA (engl.: single bond effective medium approximation) [Kir73]. In dieser Näherung werden die Kirchhoff'schen Gleichungen für eine einzelne, effektive Porenverbindung gelöst, welche in ein homogenes, effektives Medium, bestehend aus den übrigen Netzwerkverbindungen, eingebettet ist. Die Leitfähigkeit dieser effektiven Verbindung ist selbstkonsistent aus der Bedingung zu bestimmen, daß die Fluktuationen der elektrischen Spannung sich über jede Region, die viele Verbindungen enthält, zu Null mitteln sollen. Das totale elektrische Feld im Innern des effektiven Mediums ist in diesem Fall gleich dem externen elektrischen Feld. Diese Bedingung führt auf

$$\int d\tilde{\sigma} f(\tilde{\sigma}) \frac{\sigma - \tilde{\sigma}}{\tilde{\sigma} + (d-1)\sigma} = 0, \quad (3.9)$$

wobei d die Dimension des Systems ist. Nach der Substitution von $f(\sigma)$ aus Gl.(3.8) erhält man eine Gleichung für σ :

$$p_{bb}(w) \frac{\sigma - \sigma_{bb}(w)}{\sigma_{bb}(w) + (d-1)\sigma} + p_{rr}(w) \frac{\sigma - \sigma_{rr}(w)}{\sigma_{rr}(w) + (d-1)\sigma} + p_{br}(w) \frac{\sigma - \sigma_{br}(w)}{\sigma_{br}(w) + (d-1)\sigma} = 0. \quad (3.10)$$

Dieses Modell liefert gute Resultate für Systeme mit ungeordneten Verbindungsverteilungen („bond-disordered“) außerhalb der kritischen Region. Für Systeme mit ungeordneter Verteilung über die Gitterplätze („site-disordered“), zu denen das hier untersuchte System gehört, ist die beschriebene Näherung jedoch zu ungenau, da Korrelationen zwischen Verbindungen, die an einem Gitterplatz zusammenlaufen, vollkommen vernachlässigt werden.

Eine verbesserte Approximation, die diese Korrelationen in erster Näherung berücksichtigt, wurde von Bernasconi und Wiesmann [Ber76] vorgeschlagen. Sie wird als LC-EMA bezeichnet (engl.: local cluster effective medium approximation). Diese verfeinerte Näherung führt auf einen zu Gl.(3.10) analogen Ausdruck, in dem allerdings $(d-1)$ durch einen neuen dimensionsabhängigen Parameter q ersetzt wird. In 2-dim. Systemen ist $q = 1.75$ und in 3-dim Systemen ist $q = 3.77$. Die Berücksichtigung von Korrelationen schlägt sich demnach in der Zunahme von q , d.h. in einem verbesserten *Vernetzungsgrad* der blauen Elemente, nieder. Der Parameter q repräsentiert die Dimension und den Vernetzungsgrad (Konnektivität) des Poren-Netzwerkes.

Durch den Vergleich der in EMA berechneten Perkulationsgrenzen mit „exakten“ Perkulationsgrenzen, welche durch Computer-Simulationen bestimmt werden können, kann die EMA überprüft werden. Für praktisch alle relevanten regulären Gittertypen sind die Perkulationsgrenzen x_c durch Computer-Simulationen bestimmt worden [Isi92, Sah95], vgl. Tab. 1.2 in **Abschnitt 1.5**. Die Vielzahl der Computer-Experimente erlaubt es, die erhaltenen x_c mit guter Genauigkeit angeben zu können. In der EMA bekommt man das wahre Perkulationsverhalten, wenn zwei der drei Verbindungsleitfähigkeiten verschwinden, $\sigma_{br}(w) = \sigma_{rr}(w) = 0$. x_c ergibt sich dann aus Gl.(3.10) als der Punkt, an welchem $\sigma = 0$ wird:

$$x_c = \sqrt{\frac{1}{1+q}}. \quad (3.11)$$

Die Position der Perkulationsgrenze in SB-EMA in $d = 3$, d.h. $q = 2$ und $x_c = 0.58$, ist beträchtlich größer als die aus Computer-Simulationen bekannten Werte, Tab. 1.2. Mit LC-EMA ergeben sich zwar kleinere Werte, diese sind jedoch immer noch zu groß ($q = 3.77$: $x_c = 0.46$). Bessere Werte von x_c lassen sich reproduzieren, wenn q als ein Anpassungs-Parameter behandelt wird. Für das einfach kubische Gitter, $x_c = 0.3$, muß

man $q = 9.4$ einsetzen. Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter („fcc“), welches ein gutes Modell für dichtest-gepackte Strukturen darstellt, ist $x_c = 0.2$ und man muß $q = 24$ benutzen. Tatsächlich wird sich später zeigen, daß für die Interpretation experimenteller Leitfähigkeitsdaten für Nafion das letztgenannte Beispiel die beste Approximation an die Realität liefert.

Gl.(3.10) ist eine kubische Gleichung in σ . Alle Leitfähigkeiten des Modells sind positiv definiert. Die physikalisch zulässige Lösung für σ muß deshalb ebenfalls positiv sein. Die Bedingung $\sigma_{rr}(w) \leq \sigma(w) \leq \sigma_{bb}(w)$ wird nur von einer der drei möglichen Lösungen von Gl.(3.10) erfüllt. In der Tat, die linke Seite von Gl.(3.10) besitzt drei Singularitäten bei negativen σ ($q\sigma = -\sigma_{rr}(w), -\sigma_{br}(w), -\sigma_{bb}(w)$). Zwischen diesen Singularitäten ist die Funktion jeweils streng monoton fallend (von $+\infty$ auf $-\infty$). Zwei Wurzeln der Gleichung liegen folglich bei negativen σ . Diese formalen Lösungen können daher von vornherein als unphysikalisch ausgeschlossen werden. Die verbleibende Lösung im allgemeinen Fall, wenn alle drei Verbindungsleitfähigkeiten ungleich null und verschieden voneinander sind, kann mit der Cardani'schen Formel berechnet werden, welche die explizite $\sigma(w)$ -Abhängigkeit bestimmt.

Einfache analytische Ausdrücke können in speziellen Fällen angegeben werden. Wenn zwei Verbindungsleitfähigkeiten identisch sind oder wenn eine Verbindungsleitfähigkeit verschwindet, reduziert sich Gl.(3.10) auf eine quadratische Gleichung für σ . Die wahren Perkolationsphänomene treten dann auf, wenn die Oberflächenleitfähigkeiten in den roten Netzwerkelementen verschwinden, d.h. wenn $\sigma_s = \sigma_{cs} = 0$ und damit $\sigma_{br}(w) = \sigma_{rr}(w) = 0$ ist. In dieser Situation reduziert sich Gl.(3.10) auf eine lineare Gleichung mit der Lösung

$$\sigma(w) = \frac{1}{q}[(1+q)p_{bb}(w) - 1]\sigma_{bb}, \quad (3.12)$$

welche eine wahre Perkolationsgrenze bei dem durch Gl.(3.11) bestimmten Wert hat. Die Situation ist anders, falls σ_s und σ_{cs} nicht verschwinden. In diesem Fall existiert eine Restleitfähigkeit zwischen roten Poren, $\sigma_{rr}(w) \neq 0$, die auch für $w = 0$, d.h. in der trockenen Membran, eine Restleitfähigkeit aufrechterhält. Diese Diskussion demonstriert bereits die Optionen, die das Modell bietet: Falls $\sigma_s = \sigma_{cs} = 0$ ist, werden die wahren Perkolationsphänomene beobachtet. Falls σ_s und σ_{cs} klein aber $\neq 0$ sind, treten Quasi-Perkolationsphänomene auf, d.h. die Leitfähigkeit fällt in der Nähe von x_c auf einen kleinen, aber nicht verschwindenden Wert ab. Falls die Leitfähigkeiten der roten Elemente (σ_s, σ_{cs}) nicht klein gegenüber denjenigen der blauen Elemente (σ_w, σ_{cw}) sind, gibt es keine Perkolations-typischen Variationen der Leitfähigkeit mit w .

3.3.3 Frequenz-Dispersion und imaginäre Admittanz

Bisher wurde nur die DC-Leitfähigkeit betrachtet. Der entwickelte Ansatz kann jedoch problemlos für die Berechnung der *frequenzabhängigen komplexen Admittanz* $y(\omega; w)$ erweitert werden. Man erhält diese Größe wiederum als Lösung von Gl.(3.10). Real- und Imaginärteil dieser Lösung ergeben die Leitfähigkeit

$$\sigma(\omega; w) = \text{Re } y(\omega; w) \quad (3.13)$$

und die geometrische Kapazität

$$C(\omega; w) = \frac{\text{Im } y(\omega; w)}{\omega} \quad (3.14)$$

der Membran. Innerhalb des Gültigkeitsbereiches der EMA ist eine solche Erweiterung jedoch nur zulässig, wenn ein Gleichstrom das System passieren kann, d.h. wenn die Leitfähigkeiten der roten Netzwerkelemente größer als Null sind oder wenn das System oberhalb der Perkolationsgrenze ist. Anderenfalls führen blockierende Zwischenschichten zu starken Inhomogenitäten, durch die der homogene Ansatz der EMA seine Berechtigung verliert.

Für die Erweiterung der Äquivalentschaltkreise werden parallel zu den elementaren Leitfähigkeiten von Poren und Kanälen Kapazitäten eingeführt, C_b in den blauen Poren, C_r in den roten Poren und C_c in den Kanälen, wobei für letztere nicht zwischen rot und blau unterschieden wird. Für die komplexen Verbindungs-Admittanzen ergeben sich mit diesen Erweiterungen die folgenden Ausdrücke:

$$y_{bb} = \frac{(\tilde{\sigma}_w + i\omega C_b)(\tilde{\sigma}_{cw} + i\omega C_c)}{(\tilde{\sigma}_w + i\omega C_b) + 2(\tilde{\sigma}_{cw} + i\omega C_c)}, \quad (3.15)$$

$$y_{rr} = \frac{(\tilde{\sigma}_s + i\omega C_r)(\tilde{\sigma}_{cs} + i\omega C_c)}{(\tilde{\sigma}_s + i\omega C_r) + 2(\tilde{\sigma}_{cs} + i\omega C_c)}, \quad (3.16)$$

$$y_{br} = \frac{(\tilde{\sigma}_w + i\omega C_b)(\tilde{\sigma}_s + i\omega C_r)(\tilde{\sigma}_{cs} + i\omega C_c)}{(\tilde{\sigma}_w + i\omega C_b)(\tilde{\sigma}_s + i\omega C_r + \tilde{\sigma}_{cs} + i\omega C_c) + (\tilde{\sigma}_s + i\omega C_r)(\tilde{\sigma}_{cs} + i\omega C_c)}. \quad (3.17)$$

Der physikalische Ursprung der Poren-Kapazitäten C_r und C_b ist die *Doppelschicht*-Formation an den inneren Porenwänden. Die flexiblen Dipole („Zwitterionen“) aus fixierten, hydratisierten SO_3^- -Gruppen und mobilen, hydratisierten Protonen bilden eine Schicht an den inneren Porenwänden, welche in einem externen Feld polarisiert werden kann. Da die Werte von C_r und C_b von der Dipoldichte, d.h. von der Oberflächendichte der SO_3^- -Gruppen, der Dicke der Doppelschicht und der dielektrischen Konstanten ϵ in der Doppelschicht abhängig sind, können sie im Prinzip komplizierte Funktionen von w sein. Zur Berücksichtigung dieser Abhängigkeiten müßten zusätzliche Parameter eingeführt werden. Dieses wird vermieden, indem hier im Sinne des

betrachteten Zweizustandsmodells nur zwei verschiedene, w -unabhängige Porenkapazitäten betrachtet werden.

Eine weitere Ursache für kapazitive Elemente sind die hydrophoben PTFE-Bestandteile der Membran, die bisher in dem Modell noch nicht in Erscheinung getreten sind. Die PTFE-Bestandteile werden als Ummantelungen der Poren betrachtet. In den elementaren Äquivalentschaltkreisen der Porenverbindungen werden diese Ummantelungen als Kapazitäten C_c der Kanäle eingeführt. Keines dieser neuen Elemente führt zu blockierenden Kapazitäten in der Membran, falls die roten Netzwerkelemente eine endliche Restleitfähigkeit besitzen. Aus Gründen der Einfachheit wird $C_r = C_c$ gesetzt, sofern nichts anderes angegeben ist.

Die einzige Beschränkung für die Werte der EMA-Lösung kommt aus der Bedingung $\operatorname{Re} y(\omega, w) > 0$, wodurch die physikalisch sinnvolle Lösung herausgefiltert werden kann.

3.4 Basisausdrücke für die Membranleitfähigkeit

3.4.1 Elementare Leitfähigkeiten

In **Abschnitt 3.2.1** wurden die vier elementaren Leitfähigkeiten $\tilde{\sigma}_s$, $\tilde{\sigma}_{cs}$, $\tilde{\sigma}_w$, $\tilde{\sigma}_{cw}$ für die Netzwerkelemente eingeführt. Im allgemeinen Fall können diese Beiträge aufgrund unterschiedlicher Wasserstrukturen und Geometrien der Elemente variieren.

Nach den Ausführungen in **Abschnitt 2.3** sind im Prinzip alle Leitfähigkeitsbeiträge Oberflächenleitfähigkeiten. In den blauen Elementen können sich Protonen durch das gesamte Volumen bewegen. Wahre Volumenbeiträge zur Leitfähigkeit können jedoch wegen der geringen Diffusivität der Doppelschichten an den Porenwänden als gering angesehen werden, vgl. Abb. 2.2. Andererseits variiert die Wasserstruktur und damit der Protonen-Transportmechanismus mit dem Abstand von der Porenwand. Die Aktivierungsenergie für Protonentransport variiert entsprechend: Protonen, die sich in der oberflächennahen Hydrathülle mit der steifen Wasserstruktur (starke H-Brücken) bewegen, haben eine hohe Aktivierungsenergie, während die Aktivierungsenergie für Protonenmobilität außerhalb der unmittelbaren Hydrathülle bereits derjenigen in freiem Volumenwasser vergleichbar ist. Die Rolle der SO_3^- -Ionen ist für diesen Mechanismus von geringer Bedeutung. Selbst wenn die Konzentration der Protonen im oberflächennahen Volumenwasser wesentlich kleiner ist als diejenige in der unmittelbaren Hydrathülle, können diese Protonen aufgrund der viel kleineren Aktivierungsenergie den dominierenden Beitrag zur Leitfähigkeit in den blauen Elementen darstellen.

Im wesentlichen muß also unterschieden werden, ob der Protonentransport in einer trockenen (spezifische Leitfähigkeit σ_s) oder in einer wassergefüllten Pore (spezifische Leitfähigkeit σ_w) stattfindet. Es ist nicht bekannt, wie sich die unterschiedlichen Strukturen von Poren und Kanälen (Dichte der SO_3^- -Gruppen an den Porenwänden, Geometrie der Elemente) auf die spezifischen Leitfähigkeiten σ_s und σ_w auswirken. Damit die Zahl der Modellparameter möglichst klein bleibt, wird angenommen, daß $\sigma_s = \sigma_{cs}$ und $\sigma_w = \sigma_{cw}$ gilt. Darüberhinaus sollen σ_s und σ_w unabhängig von w sein.

$\tilde{\sigma}_s$ und $\tilde{\sigma}_{cs}$ sind w -unabhängig. Im Falle der blauen Poren und Kanäle hingegen führen unterschiedliche Geometrien zu unterschiedlichen w -Abhängigkeiten der korrespondierenden Leitfähigkeiten. Falls die Dicke δ_b der oberflächennahen Schicht, die effektiv zur Protonenleitfähigkeit beiträgt, klein gegenüber dem Porenradius r_{pb} ist, $\delta_b \ll r_{pb}$, ist die Leitfähigkeit der sphärischen Poren näherungsweise unabhängig von r_{pb} ,

$$\tilde{\sigma}_w \approx 2k_p \delta_b \sigma_w \quad \text{für} \quad \delta_b \ll r_{pb}, \quad (3.18)$$

mit einer Konstanten $k_p \approx 1$. Die Leitfähigkeit der Kanäle ist abhängig von deren Radius r_{cb} und Länge l_{cb} ,

$$\tilde{\sigma}_{cw} = \pi \frac{\delta_b(2r_{cb} - \delta_b)}{l_{cb}} \sigma_w. \quad (3.19)$$

Im Limes einer dünnen Oberflächenschicht wird daraus

$$\tilde{\sigma}_{cw} \approx 2\pi \delta_b \frac{r_{cb}}{l_{cb}} \sigma_w \quad \text{für} \quad \delta_b \ll r_{cb}. \quad (3.20)$$

Falls die Oberflächenschicht nicht dünn im Vergleich zu den Radien r_{pb} und r_{cb} ist, nehmen die Leitfähigkeiten die Ausdrücke

$$\tilde{\sigma}_w = k'_p \pi r_{pb} \sigma_w \quad \text{für} \quad \delta_b \approx r_{pb} \quad (3.21)$$

und

$$\tilde{\sigma}_{cw} = \pi \frac{r_{cb}^2}{l_{cb}} \sigma_w \quad \text{für} \quad \delta_b \approx r_{cb} \quad (3.22)$$

an ($k'_p \approx 1$), die charakteristisch für den Transport durch Poren- bzw. Kanalvolumina sind.

Für eine Abschätzung werden die Leitfähigkeiten für den Fall, daß dünne Oberflächenschichten für den Transport verantwortlich sind, berechnet. Mit Doppelschichtdicken $\delta_r = 0.3$ nm und $\delta_b = 0.6$ nm in roten und blauen Elementen erhält man:

$$\tilde{\sigma}_s = (0.6 \text{ nm}) \cdot \sigma_s, \quad \tilde{\sigma}_w = (1.2 \text{ nm}) \cdot \sigma_w,$$

$$\tilde{\sigma}_{cs} = (0.66 \text{ nm}) \cdot \sigma_s, \quad \tilde{\sigma}_{cw} = (1.13 \text{ nm}) \cdot \sigma_w,$$

mit $k_p = 1$, $k'_p = 1$, $l_{cb} = 1$ nm und $r_{cb} = 0.5(0.6)$ nm in roten (blauen) Kanälen.

Offenbar sind die Leitfähigkeiten gleichfarbiger Poren und Kanäle von nahezu gleicher Größe ($\tilde{\sigma}_s/\tilde{\sigma}_{cs}, \tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_{cw} \approx 1$). Dies berechtigt dazu, in den folgenden Rechnungen $\tilde{\sigma}_{cs} = \tilde{\sigma}_s$ und $\tilde{\sigma}_{cw} = \tilde{\sigma}_w$ zu benutzen, d.h. nur diese beiden Leitfähigkeitsbeiträge zu unterscheiden.

Abschätzungen für präexponentielle Vorfaktoren und Aktivierungsenergien, welche die Temperaturabhängigkeiten von $\tilde{\sigma}_s$ und $\tilde{\sigma}_w$ bestimmen, können aus Arrhenius-Plots für die gesamte Membran gewonnen werden. Zwei Grenzfälle werden dafür als Orientierung herangezogen: Wenn die Membran bis auf das Oberflächenhydratwasser dehydriert ist, $x = 0$ und $w = 0$, ist die spezifische Membran-Leitfähigkeit proportional zu $\tilde{\sigma}_s$; wenn hingegen die Membran bis zu ihrem Sättigungswassergehalt gefüllt ist, $x = 1$ und $w = w_s$, ist die spezifische Membran-Leitfähigkeit proportional zu $\tilde{\sigma}_w$. Mit experimentellen Daten von Cappadonia et al. [Cap95] für Nafion 117 ergibt sich:

$$\tilde{\sigma}_s T = 4.18 \cdot 10^8 \quad e^{-4222 \text{ K}/T} \Omega^{-1} \text{ K} \quad (3.23)$$

$$\tilde{\sigma}_w T = 2.05 \cdot 10^5 \quad e^{-1407 \text{ K}/T} \Omega^{-1} \text{ K}. \quad (3.24)$$

Die Aktivierungsenergie in angeschwollenen Membranen ist 0.1 eV, im Vergleich zu 0.36 eV in einer trockenen Membran. Der große Unterschied im präexponentiellen Vorfaktor von mehr als drei Größenordnungen ist durch mehrere Faktoren bedingt. Zum einen ist die Doppelschicht an den Porenwänden nur geringfügig diffus; die Konzentration von Protonen, die sich in Porenwasser mit volumenartigen Eigenschaften bewegen, ist nach **Abschnitt 2.3** gering. Außerdem ist der Mechanismus des Protonen-Transfers in volumenartigem Wasser ein kollektiver Prozeß, in welchem mehrere molekulare Moden des H-Brücken-Netzwerkes konstruktiv zusammenwirken. Die Transferrate wird durch die Zahl derartiger kollektiver Moden bestimmt, welche geringer ist als die Zahl elementarer, molekularer Moden.

Die Parameter $\tilde{\sigma}_s$ und $\tilde{\sigma}_w$ werden derartig fixiert, daß sie in beiden Grenzfällen, $x = 0$ sowie $x = 1$, als Lösung von Gl.(3.10) die entsprechenden spezifischen Leitfähigkeiten der trockenen und der gesättigten Membran ergeben. Die hier auftretenden Vorfaktoren enthalten bereits die Proportionalitätsfaktoren, die für die Umrechnung von der EMA-Lösung für eine einzelne, effektive Porenverbindung auf die spezifische Leitfähigkeit der gesamten Membran einzuführen sind. Der Temperaturbereich, für den diese Parameter-Anpassungen gültig sind, ist nach unten durch den korrespondierenden (w -abhängigen) Gefrierpunkt des Wassers in der Membran begrenzt [Cap95]. Die obere Grenze des Temperaturbereichs wird durch die Temperatur bestimmt, bei welcher die Ionen-Cluster-Struktur instabil wird [Rie87]. Das hier vorgestellte Modell impliziert, daß die Hauptbeiträge zur w -Abhängigkeit der Membran-Leitfähigkeit von $x(w)$ herrühren,

d.h. durch das Anschwellverhalten der Membran bestimmt werden. Es können jedoch auch Fälle untersucht werden, in denen gemäß Gl.(3.21) und (3.22) Abhängigkeiten der Leitfähigkeiten $\tilde{\sigma}_w$ und $\tilde{\sigma}_{cw}$ von w mittels r_{pb} , r_{cb} und l_{cb} berücksichtigt werden.

3.4.2 Diskussion der Temperatur- und x -Abhängigkeit

Arrhenius-Plots, berechnet aus Gl.(3.10), sind in Abb. 3.4 dargestellt. Die Kurven für

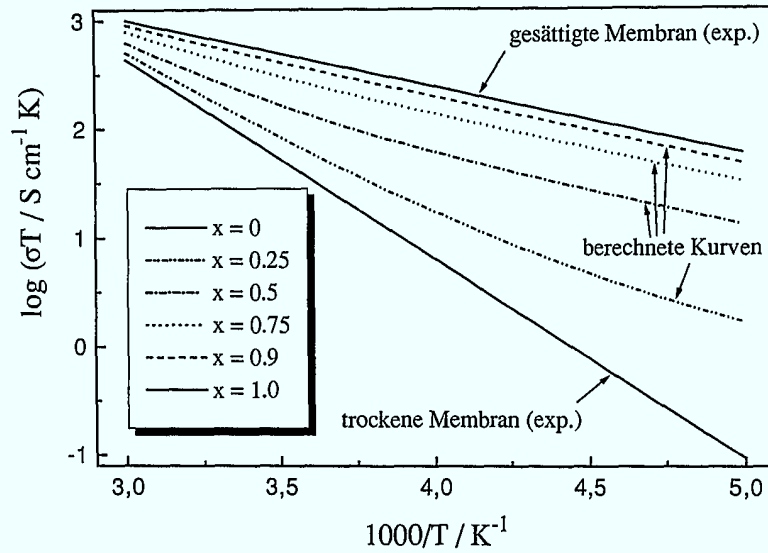


Abbildung 3.4: Arrhenius-Plots der Leitfähigkeit bei verschiedenen Anteilen x wassergefüllter Poren, berechnet innerhalb der EMA nach Gl.(3.10) mit $q = 24$ und mit w -unabhängigen elementaren Verbindungsleitfähigkeiten. Leitfähigkeitsparameter (präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien) der trockenen ($x = 0$) und der gesättigten ($x = 1$) Membran wurden an experimentelle Daten von Cappadonia et al. [Cap95] angepaßt.

$x = 0$ und $x = 1$ stellen die mit Gl.(3.23) und (3.24) angepaßten experimentellen Daten von Cappadonia et al. [Cap95] dar. Die Kurven bei mittleren x wurden mit Gl.(3.10) berechnet. Mit ansteigender Temperatur nehmen die Leitfähigkeiten auf allen Kurven zu. Bei Extrapolation der Arrhenius-Plots zu höheren Temperaturen gelangt man zu einer Temperatur bei der sich die Kurven in einem Punkt schneiden. An diesem Punkt wird die Membran-Leitfähigkeit unabhängig von x und w , da mit zunehmender Temperatur die Differenz zwischen $\tilde{\sigma}_s$ und $\tilde{\sigma}_w$ kleiner wird. Deshalb wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von x schwächer. Die dargestellten Arrhenius-Plots befinden sich in guter qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus [Cap95].

Ein auffälliges Merkmal der berechneten Kurven bei mittleren x ist deren konkave Krümmung, d.h. das Aufbiegen der Kurven mit zunehmender inverser Temperatur.

Bei mittleren x ist das System eine Mischung aus unterschiedlichen Elementen mit Leitfähigkeiten gemäß Gl.(3.23) und (3.24). Mit abnehmender Temperatur gewinnen die Elemente mit der kleineren Aktivierungsenergie (blaue Poren und Kanäle) an Dominanz, so daß sich der Temperaturverlauf mehr und mehr demjenigen der Kurve mit $x = 1$ annähert. In dem hier vorgestellten Modell könnte eine anders verlaufende Krümmung nur mit Parametrisierungen der elementaren Leitfähigkeiten erreicht werden, die nicht vom Arrhenius-Typ sind.

In Abb. 3.5 wird die x -Abhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Verhältnisse $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s$ dargestellt. Diese Abbildungen dienen der Darstellung des Effektes des Konnek-

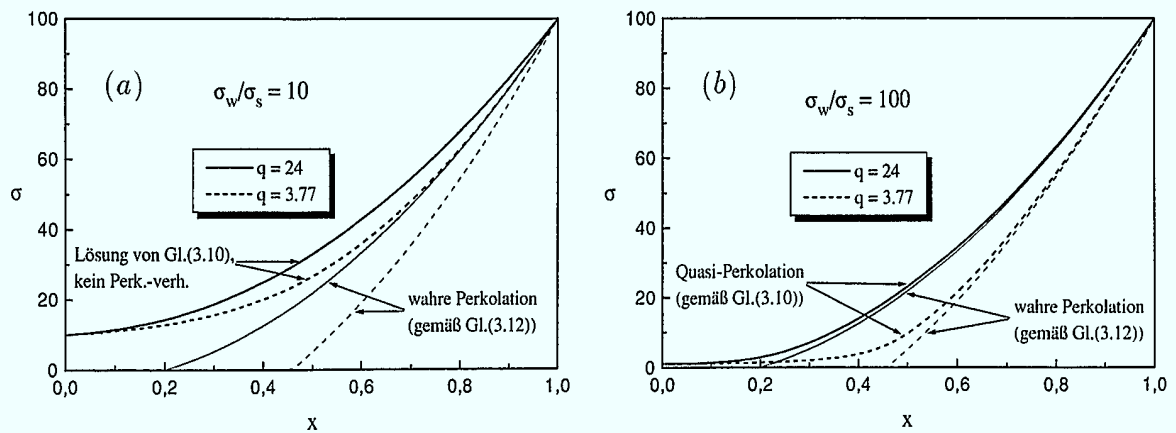


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Membran-Leitfähigkeit von x , berechnet mit Gl.(3.10). Dargestellt ist der Effekt des Konnektivitäts-Parameters q : $q = 24$ (dichtest-gepacktes System) und $q = 3.77$ (LC-EMA). Die elementaren Leitfähigkeiten der Netzwerkelemente werden als w -unabhängig angenommen. In (a) ist $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 10$, in (b) ist $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 100$. Zum Vergleich werden die Kurven für die korrespondierenden Fälle wahrer Perkolation ($\tilde{\sigma}_s = 0$, vgl. Gl.(3.12)) gezeigt.

tivitätsparameters q . Die Variationen der kritischen Porenanteile x_c mit q sind aus den zum Vergleich dargestellten Kurven mit wahrem Perkulationsverhalten, berechnet aus Gl.(3.12), ersichtlich. Für die Kurven in Abb. 3.5 (b) mit großem Verhältnis $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s$ ist das Quasi-Perkulationsverhalten, d.h. die geringe Korrektur zur wahren Perkolation offensichtlich. Mit größerem q wird der kritische Anteil x_c zu kleineren Werten hin verschoben.

3.5 Modell für das Anschwellverhalten

Die experimentelle Größe, mit der die Membran-Leitfähigkeit kontrolliert wird, ist w . Um die Resultate des theoretischen Ansatzes, in welchem die Netzwerkeigenschaf-

ten durch die Variable x bestimmt werden, mit Experimenten vergleichen zu können, müssen Relationen zwischen x und w aufgestellt werden. Derartige Relationen beschreiben das sogenannte *Anschwellverhalten* eines bestimmten Membrantyps. Sie sind deshalb ein wichtiges Charakteristikum, das Aussagen darüber erlaubt, wie die Membran Wasser aufnimmt und wie sich dieses Wasser in der Membran verteilt.

Mit der Kenntnis von $x(w)$ ist es überdies möglich, die expliziten Effekte einer möglichen w -Abhängigkeit der elementaren Leitfähigkeiten $\tilde{\sigma}_{cw}(w)$ und $\tilde{\sigma}_w(w)$ zu untersuchen. Abgesehen von der Frage, ob die Oberflächenleitfähigkeit der roten Elemente verschwindet oder nicht (d.h. $\tilde{\sigma}_s = 0?$), wird die Beschreibung der Eigenschaften einzelner Porenverbindungen für verschiedene Membrantypen ähnlich sein, allein die Parameterwerte variieren. Starke Unterschiede zwischen Membranen werden sich jedoch im Konnektivitätsparameter q und in unterschiedlichen Effekten des Anschwellverhaltens manifestieren. Diese Effekte sind von den in **Abschnitt 2.5** aufgezählten Eigenschaften abhängig.

Für die Modellierung des Anschwellverhaltens werden die folgenden Variablen und Parameter benutzt:

$N(w)$, die totale Zahl von Poren in der Membran (blaue und rote), mit $N_0 = N(w = 0)$; N nimmt mit w ab;

$Z_{\text{SO}_3^-}$, die totale Zahl von SO_3^- -Gruppen in der Membran;

$n(w)$, die Zahl der SO_3^- -Gruppen pro Pore; die Abhängigkeit von w wird durch eine Funktion $g(w) = n(w)/n_0 - 1$ beschrieben, wobei $n_0 = n(w = 0)$ ist;

$v(w)$, das Poren-Volumen abzüglich des Volumens der hydratisierten Oberflächenschicht, d.h. das Volumen, welches durch das Extra-Porenwasser, $w > 0$, gefüllt wird; $v_0 = v(w = 0)$ ist das Restvolumen der roten Poren; die relative Porenausdehnung wird durch eine Funktion $f(w) = v(w)/v_0$ beschrieben;

$x(w)$, der relative Anteil wassergefüllter Poren; $x(w)N(w)$ ist die Zahl blauer Poren und $(1 - x(w))N(w)$ ist die Zahl roter Poren.

Die folgenden Annahmen werden benutzt:

Struktur: Durch die Präparation der Membran wird gewährleistet, daß eine Poren-Kanal-Struktur bereits im trockenen Zustand, $w = 0$, existiert [Gie81, Zaw93/2].

„**Idealer**“ **Aggregationsgrad:** Die Mehrzahl, „fast alle“, SO_3^- -Gruppen und H_2O -Moleküle befinden sich innerhalb der Poren und Kanäle. Die entsprechenden Anteile in der Polymerphase sind vernachlässigbar. Alle SO_3^- -Gruppen werden bei $w = 0$ als gleichmäßig hydratisiert angenommen.

Anschwellverhalten: Das Anschwellen von Poren und Kanälen entsteht durch das Extra-Porenwasser, $w > 0$. In roten Poren sind die Zahl n_0 der SO_3^- -Gruppen und der Radius r_0 bzw. das Volumen v_0 konstant. Nur die blauen Poren und Kanäle schwellen mit w an. Dieses Anschwellen wird durch $n(w)$ und $v(w)$ beschrieben.

Es wird ein Erhaltungssatz für $Z_{\text{SO}_3^-}$ angenommen. Dieser Erhaltungssatz und das Anschwellverhalten einzelner Poren bestimmen das Anschwellverhalten der gesamten Membran, d.h. die Umorganisation der SO_3^- -Gruppen und das Verschmelzen von Poren. Geeignete Parametrisierungen von $Z_{\text{SO}_3^-}$, $n(w)$ und $v(w)$ müssen aus experimentellen Informationen oder aus fundamentalen theoretischen Untersuchungen gefunden werden. Die unbekannten Funktionen $N(w)$ und $x(w)$ können dann aus zwei Gleichungen bestimmt werden.

Die erste Gleichung ist die Erhaltung der Gesamtzahl von SO_3^- -Gruppen:

$$Z_{\text{SO}_3^-} = N(w)n_0(1 + x(w)g(w)) = N_0n_0. \quad (3.25)$$

Die zweite Gleichung beinhaltet die Proportionalität des Extra-Porenwasser-Volumens zu w .*

$$x(w)N(w)f(w) = N_0\gamma w, \quad (3.26)$$

mit einem Proportionalitätsfaktor

$$\gamma = 0.01 \frac{m_p}{N_0 v_0 \rho_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.01 \frac{1}{\epsilon_p} \frac{\rho_p}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (3.27)$$

für welchen eine starke Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Membran erwartet werden kann, da im Nenner die Porosität ϵ_p der trockenen Membran steht. m_p ist die Masse des trockenen Polymers. ρ_p ist die Dichte der trockenen Membran. Das System dieser beiden Gleichungen ergibt

$$N(w) = N_0 \left(1 - \gamma w \frac{g(w)}{f(w)} \right) \quad (3.28)$$

*Hier wird angenommen, daß der von den blauen Kanälen aufgenommene Wasseranteil klein gegenüber dem von den blauen Poren aufgenommenen Wasseranteil ist.

und

$$x(w) = \gamma w \frac{v_0}{v(w)} \frac{N_0}{N(w)} \quad (3.29)$$

$$= \frac{\gamma w}{f(w) - \gamma w g(w)}. \quad (3.30)$$

In einem *rigiden* porösen System, wie z.B. einem porösen Gestein, in welchem die morphologische Struktur durch die Wasseraufnahme nicht verändert wird, sind das Porenvolumen v und die Gesamtporenzahl unabhängig von w ($g(w) = 0$, $f(w) = 1$). Deshalb gilt für ein solches System

$$x(w) = \gamma w. \quad (3.31)$$

In einer *elastischen*, schwach-vernetzten Membran treten jedoch die beiden zusätzlichen Faktoren auf der rechten Seite von Gl.(3.29) in Erscheinung, welche durch das Anschwellen der Membran bestimmt werden: $v(w)^{-1}$, $N(w)^{-1}$. Ihr Ursprung kann einfach erklärt werden: Die Volumenzunahme einzelner blauer Poren mit w , beschrieben durch $v(w)$, erzeugt eine Tendenz zur Reduzierung des Anteils blauer Poren gegenüber Gl.(3.31). Andererseits verursacht die Abnahme der totalen Porenzahl $N(w)$ eine Zunahme des Anteils $x(w)$ gegenüber Gl.(3.31). Die Konkurrenz dieser beiden Effekte, die durch Gl.(3.28) und (3.30) beschrieben wird, determiniert die Abweichungen der $x(w)$ -Abhängigkeit von der Linearität des Referenzfalls in Gl.(3.31). Die Abnahme der totalen Porenzahl mit dem Anschwellen der Membran geht einher mit der Umorganisation der Polymermatrix und dem dadurch ermöglichten Verschmelzen von kleinen Poren zu größeren Poren. Diese Vorstellungen und die dazugehörigen experimentellen Beobachtungen wurden in **Abschnitt 2.2** geschildert.

Gl.(3.30) ergibt die gewünschte $x(w)$ -Relation, falls die Funktionen $g(w)$ und $f(w)$ bekannt sind. Für Nafion werden hier experimentelle Daten von Gierke und Hsu [Hsu83] benutzt. Unter der Annahme, daß die gefundenen w -abhängigen Daten sich nur auf die Eigenschaften blauer Poren beziehen und nicht über alle Poren gemittelte Eigenschaften sind, lassen sie sich durch folgende empirische Gesetze beschreiben:

$$n(w) - n_0 = n_0 g(w) = n_0 \alpha w \quad (3.32)$$

für die Zunahme der Zahl der SO_3^- -Gruppen in den blauen Poren sowie

$$v(w) = v_0 f(w) = v_0 (1 + \beta w)^3 \quad (3.33)$$

für die Volumenzunahme der blauen Poren. Die Parameterwerte für Nafion 117 sind $\alpha = 0.0668$, $\beta = 0.0494$ und $\gamma = 0.167$. Die damit berechneten Relationen $x(w)$ und

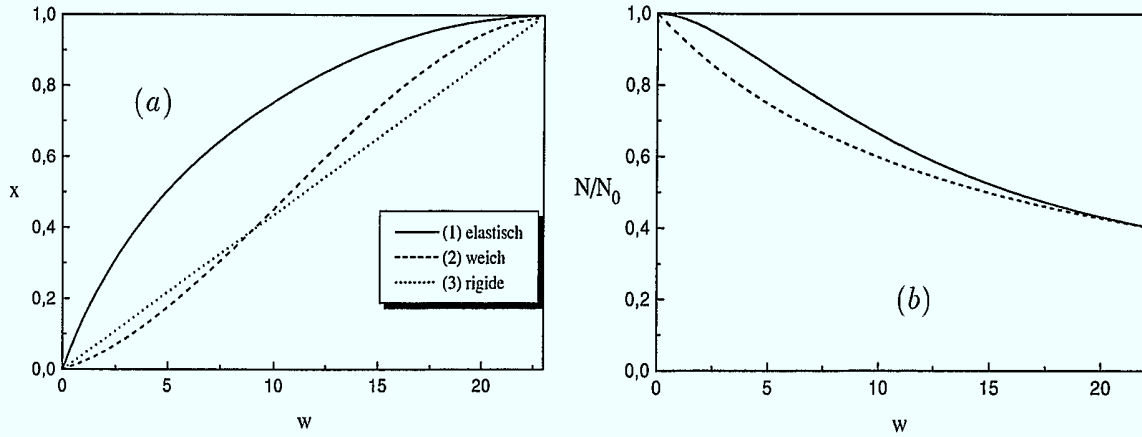


Abbildung 3.6: Typen unterschiedlichen Anschwellverhaltens einer Membran. In (a) sind Relationen $x(w)$ dargestellt, welche unterschiedliche Wasseraufnahme und -verteilung repräsentieren. Eine elastische Polymermatrix (1), Gl.(3.30), sorgt für eine makroskopisch homogene Wasserverteilung, indes in einer weichen Matrix (2), Gl.(3.37), lokale Membranbereiche stärker anschwellen, woraus eine heterogene Wasserverteilung mit ungünstigeren Perkolationseigenschaften resultiert. Zum Vergleich ist die triviale Relation (3), Gl.(3.31), für ein rigides poröses System dargestellt. In (b) sind die Relationen $N(w)$ für den elastischen und den weichen Fall dargestellt. Beide Membrantypen sind im Anfangs- und im Endzustand ($w = 0$ bzw. $w = w_s$) identisch.

$N(w)$ sind in Abb. 3.6 (a) und (b) dargestellt. Als Sättigungswassergehalt der Membran wurde ein Wert $w_s = 23$ benutzt. Die Porenzahl in der Membran sinkt von N_0 bei $w = 0$ auf einen Wert $N(w_s) = 0.4 N_0$ ab. Innerhalb der Membran findet demnach während des Anschwellvorgangs eine beträchtliche Umorganisation der Polymerketten, der SO_3^- -Gruppen und der Porenräume statt.

Es ist jedoch unklar, bis zu welchem Grad die von Gierke berechneten strukturellen Eigenschaften über alle Poren gemittelte Größen oder tatsächlich nur, wie hier zunächst angenommen, die Eigenschaften blauer Poren darstellen. Es wird daher noch eine weitere Parametrisierung vorgeschlagen, in der blaue und rote Poren mit den Gewichten x bzw. $(1 - x)$ zu den beobachteten Funktionen $g(w)$ und $f(w)$ beitragen. Mit Gl.(3.25) und (3.26) sowie den zusätzlichen Gleichungen

$$v_0 \bar{f}(w) = x(v(w) - v_0), \quad (3.34)$$

$$n_0 \bar{g}(w) = x(n(w) - n_0) \quad (3.35)$$

für die Gewichtung der Poreneigenschaften roter und blauer Poren erhält man die modifizierten Relationen

$$N(w) = \frac{N_0}{1 + \bar{g}(w)}, \quad (3.36)$$

$$x(w) = \gamma w \{1 + \bar{g}(w)\} - \bar{f}(w) + 1, \quad (3.37)$$

wobei nun $\bar{f}(w) = (1 + \beta w)^3$ und $\bar{g}(w) = \alpha w$. Diese Relationen sind ebenfalls in Abb. 3.6 (a) und (b) mit gleichen Parametern α , β und γ dargestellt. Zum Vergleich ist außerdem die Relation Gl.(3.31) des Referenzfalls mit rigidem Porensystem eingezeichnet. Die Kurven in Abb. 3.6 demonstrieren, daß unterschiedliche Interpretationen experimenteller Daten für die morphologische Struktur der Membran zu sehr verschiedenen $x(w)$ -Relationen führen können. Anfangs- und Endzustand sind identisch für die Membranen zu denen die Kurven (1) und (2) korrespondieren. Das Anschwellverhalten für $0 < w < 23$ ist jedoch stark unterschiedlich.

Die verschiedenen Relationen machen sich vor allem in dem Wert des kritischen Wassergehalts w_c bemerkbar. Für Membrantypen mit unterschiedlichen Konnektivitäten $q = 3.77$ (schlechte Konnektivität des Porensystems) und $q = 24$ (sehr gute Konnektivität) ergeben sich mit Gl.(3.10) und nach Auflösung von Gl.(3.30) nach w_c die folgenden Werte für die drei Kurven in Abb. 3.6:

(1) **elastische Polymermatrix:** $w_c = 1.4$ ($q = 24$) und 4.3 ($q = 3.77$),

(2) **weiche Polymermatrix:** $w_c = 5.5$ und 10.1 ,

(3) **rigide Polymermatrix:** $w_c = 4.6$ und 10.5 .

Die in diesem Abschnitt aufgestellten Gleichungen stellen wichtige Beziehungen zwischen dem Sättigungswassergehalt w_s , der Porosität ε_p im trockenen Zustand (enthalten in der Definition von γ) und dem Anschwellverhalten einzelner Poren (charakterisiert durch $n(w)$ und $v(w)$) dar. Mit dem Parameter $\gamma = 0.176$, der so angepaßt wurde, daß sich der korrekte Wert für w_s ergibt, resultiert z.B. für die Porosität von trockenem Nafion 117 ein Wert $\varepsilon_p = 12\%$.[†] Dieser stimmt sehr gut mit experimentellen Vorhersagen überein [Gie81]. Dies bestätigt die Konsistenz der in diesem Abschnitt aufgestellten Beziehungen.

3.6 Resultate

Zunächst werden die Resultate der Gleichstromleitfähigkeit dargestellt. Für diesen Fall werden die Auswirkungen verschiedener Typen des Anschwellverhaltens einer Membran, welche in **Abschnitt 3.5** diskutiert wurden, untersucht. Darüberhinaus

[†]Für die Dichte des trockenen Polymer-Materials wurde hier $\rho_p \approx 2 \text{ g cm}^{-3}$ (Nafion 117) benutzt.

werden bei vorgegebenen $x(w)$ -Relationen auch Effekte durch w -abhängige elementare Leitfähigkeiten $\tilde{\sigma}_w$ und $\tilde{\sigma}_{cw}$ untersucht. Anschließend werden berechnete komplexe Impedanzen bei $\omega \neq 0$ gezeigt. Leitfähigkeits- und Kapazitätsparameter werden in diesem Abschnitt als dimensionslose Größen angegeben. Die Leitfähigkeitsparameter können durch Anpassung von $\tilde{\sigma}_w$ an die Leitfähigkeit $\sigma(w_s)$ der gesättigten Membran (mit $\tilde{\sigma}_w = 3 \sigma(w_s)$) und von $\tilde{\sigma}_s$ an die Leitfähigkeit $\sigma(w = 0)$ der trockenen Membran (mit $\tilde{\sigma}_s = 3 \sigma(w = 0)$) leicht an physikalische Einheiten adaptiert werden. Auf die gleiche Art können den Kapazitätsparametern vernünftige physikalische Werte zugeordnet werden. Als alternative Möglichkeit zur Fixierung der Parameter können diese aus mikroskopischen Betrachtungen elementarer Ladungstransferprozesse und dielektrischer Relaxationsprozesse berechnet werden.

3.6.1 DC-Leitfähigkeit

In Abb. 3.7 sind die Lösungen der EMA-Gl.(3.10) mit w -unabhängigen Leitfähigkeiten der Netzwerkelemente dargestellt. Dabei wurden verschiedene Verhältnisse der beiden elementaren Leitfähigkeitsparameter angenommen, $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 10$ in Abb. 3.7 (a) und $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 100$ in Abb. 3.7 (b). Die Markierungen der Kurven korrespondieren zu den drei unterschiedlichen $x(w)$ -Relationen aus Abb. 3.6. In (a) ist das Quasi-Perkulationsverhalten praktisch nicht erkennbar, während es in (b) wegen der geringen Restleitfähigkeit deutlich ersichtlich ist. Im letzteren Fall sind die Abweichungen vom Fall wahrer Perkolation geringfügig. Der beträchtliche Effekt des Membran-spezifischen Anschwellverhaltens, d.h. $x(w)$, auf die Lage von w_c geht aus dieser Darstellung klar hervor.

Was passiert, wenn eine explizite w -Abhängigkeit der Leitfähigkeiten der blauen Netzwerkelemente zugelassen wird? Zur Untersuchung dieser Effekte werden solche Abhängigkeiten in der Form

$$\tilde{\sigma}_w = w^{\nu_p} \sigma_w, \quad (3.38)$$

$$\tilde{\sigma}_{cw} = w^{\nu_c} \sigma_w. \quad (3.39)$$

eingeführt. Die phänomenologischen Exponenten ν_p und ν_c erzeugen die Abhängigkeiten der Leitfähigkeiten von den geometrischen Eigenschaften von Poren und Kanälen. Sie regulieren die Balance von Oberflächen- und Volumenbeiträgen zur Leitfähigkeit, vgl. **Abschnitt 3.4.1**. Zur Illustration dieser Effekte sind in Abb. 3.7 (c) Kurven mit

- (1) $\nu_p = \nu_c = 0$ ($\sigma_w = 300$, wie (1) in Abb. 3.7 (b)),
- (1') $\nu_p = \nu_c = 0.5$ ($\sigma_w = 62.5$),
- (1'') $\nu_p = \nu_c = 1.0$ ($\sigma_w = 12.85$)

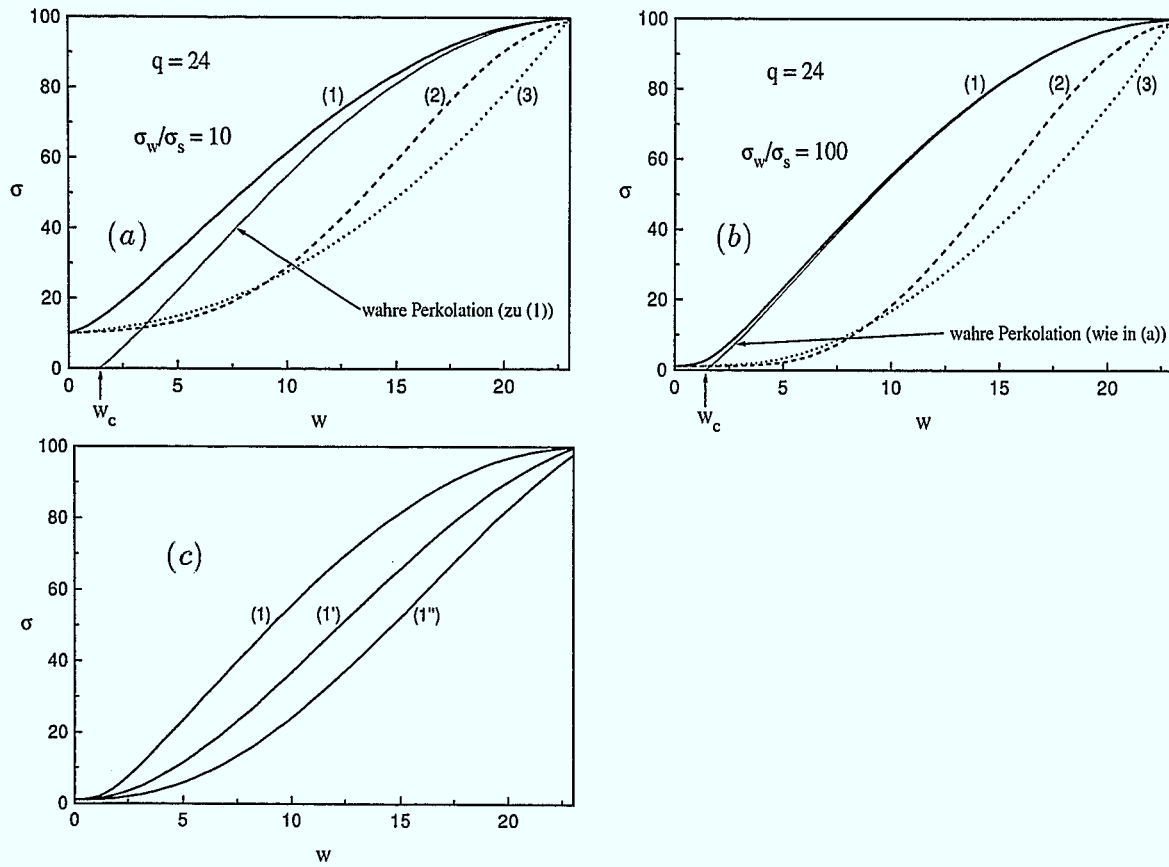


Abbildung 3.7: Abhängigkeit der Membran-Leitfähigkeit von w , berechnet mit Gl.(3.10). Dargestellt ist der Effekt der drei verschiedenen Relationen $x(w)$ aus Abb. 3.6 für $q = 24$. Das wahre Perkolationsverhalten mit zugehörigem w_c ist für Kurve (1) eingezeichnet. In (a) und (b) sind die elementaren Leitfähigkeiten der Netzwerkelemente als w -unabhängig angenommen. In (a) ist $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 10$, in (b) ist $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 100$. (c) zeigt die Auswirkungen von w -Abhängigkeiten der elementaren Leitfähigkeiten gemäß Gl.(3.38) und (3.39) als Variation zu Kurve (1) aus (b) mit (1') $\nu_p = \nu_c = 0.5$ und (1'') $\nu_p = \nu_c = 1.0$.

dargestellt. Der Parameter σ_w wurde so angepaßt, daß sich für alle Kurven die gleiche Sättigungsleitfähigkeit ergibt. Offensichtlich verschlechtert sich durch ein starkes Anschwellen individueller Poren die Leitfähigkeitsrelation. Die Auswirkungen des Porenwachstums auf die Sättigungsleitfähigkeit müßten unabhängig von den hier betrachteten Effekten untersucht werden. Vermutlich wird auch die Sättigungsleitfähigkeit einer Membran schlechter, wenn individuelle Poren stark anschwellen.

3.6.2 AC-Admittanz

Die geometrische Membran-Kapazität $C(w)$, bestimmt aus Gl.(3.8) im Limes $\omega \rightarrow 0$, d.h. weit genug unterhalb der charakteristischen Frequenzen des Systems, zeigt zwei

bemerkenswerte Eigenschaften: insgesamt einen Anstieg mit w , der abhängig ist von der Größe des Verhältnisses C_b/C_r ($C_r = C_c$), und diesem in bestimmten Fällen überlagert ein Maximum bei w_c . Die Höhe des Maximums ist abhängig von der Relation zwischen den charakteristischen Frequenzen $\omega_s = \tilde{\sigma}_s/C_r$ und $\omega_w = \tilde{\sigma}_w/C_b$. Je kleiner ω_s im Vergleich zu ω_w ist, desto ausgeprägter ist das gefundene Maximum.

In Abb. 3.8 (a) ist C als Funktion von x dargestellt. Die Kapazitätsparameter wurden wie folgt gewählt: $C_b = 45$ und $C_r = C_c = 10$. $C(x)$ wächst *monoton* mit x (und folglich mit w , vgl. Abb. 3.6), falls $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s$ nicht zu groß ist ($\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 10$ für die entsprechende Kurve in Abb. 3.8 (a)). Wenn jedoch $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s$ sehr groß wird, erscheint exakt bei w_c das ausgeprägte *Maximum* ($\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 3000$ in Abb. 3.8 (a)). Für $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s \rightarrow \infty$ wird das Maximum zu einer *Singularität*. Durch Benutzung einer geeigneten Relation für $x(w)$ (vgl. Abb. 3.6 (a)) können die Darstellungen von $C(x)$ leicht in Darstellungen von $C(w)$ umskaliert werden. Modifikationen von $x(w)$ und q haben die gleichen Auswirkungen auf $C(w)$ wie die in den vorausgehenden Abschnitten diskutierten Effekte in $\sigma(w)$, vgl. Abb. 3.5 und Abb. 3.7.

Das Maximum (oder die Singularität) an der Perkulationsgrenze wird nur dann beobachtet, wenn $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s$ groß genug ist und wenn die Kapazitäten C_r und C_c endlich sind. Die Homogenisierung des Systems, die in der EMA vorgenommen wird, versagt jedoch, sobald es blockierende Schichten in der Membran gibt. Deshalb ist die EMA für Systeme mit wahrem Perkulationsübergang in der Nähe und unterhalb von w_c ungeeignet. Je weniger ausgeprägt das Perkulationsverhalten eines Systems ist, d.h. je größer die Restleitfähigkeit ist, desto kleiner werden die systematischen Abweichungen der EMA von numerischen Resultaten [Schl96]. Für die Bedingungen, unter welchen das Kapazitätsmaximum beobachtet wird, ist die Gültigkeit der EMA, und damit die Vorhersage des Maximums deshalb nicht gesichert. Computer-Simulationen und reale Experimente müßten durchgeführt werden, um diese Aussage zu überprüfen [Abe96].

Ungeachtet dieser Einschränkungen der EMA ist es dennoch möglich, eine physikalisch sinnvolle Erklärung für das Auftreten des Kapazitätsmaximums zu geben: Genau an der Perkulationsgrenze gibt es noch keinen Pfad durch das System, der ausschließlich durch die gut leitenden, weniger dissipativen blauen Elemente (ω_w groß) führt. Jeder mögliche Pfad durch das System wird zumindest durch ein stark dissipatives rotes Element unterbrochen, wobei die Dissipation um so größer ist, je kleiner ω_s ist. Alle diese, das Netzwerk blauer Elemente unterbrechenden roten Elemente bilden eine parallele Anordnung mit sehr großer fraktaler Oberfläche (von der Dicke eines einzelnen kapazitiven Elementes!), welche sich durch das gesamte Membran-Volumen windet. Sie erzeugen deshalb eine entsprechend große effektive Kapazität. Insbesondere im Fall $\tilde{\sigma}_s = 0$, wenn die roten Elemente reine Kapazitäten sind, formen die unterbrechenden roten Elemente

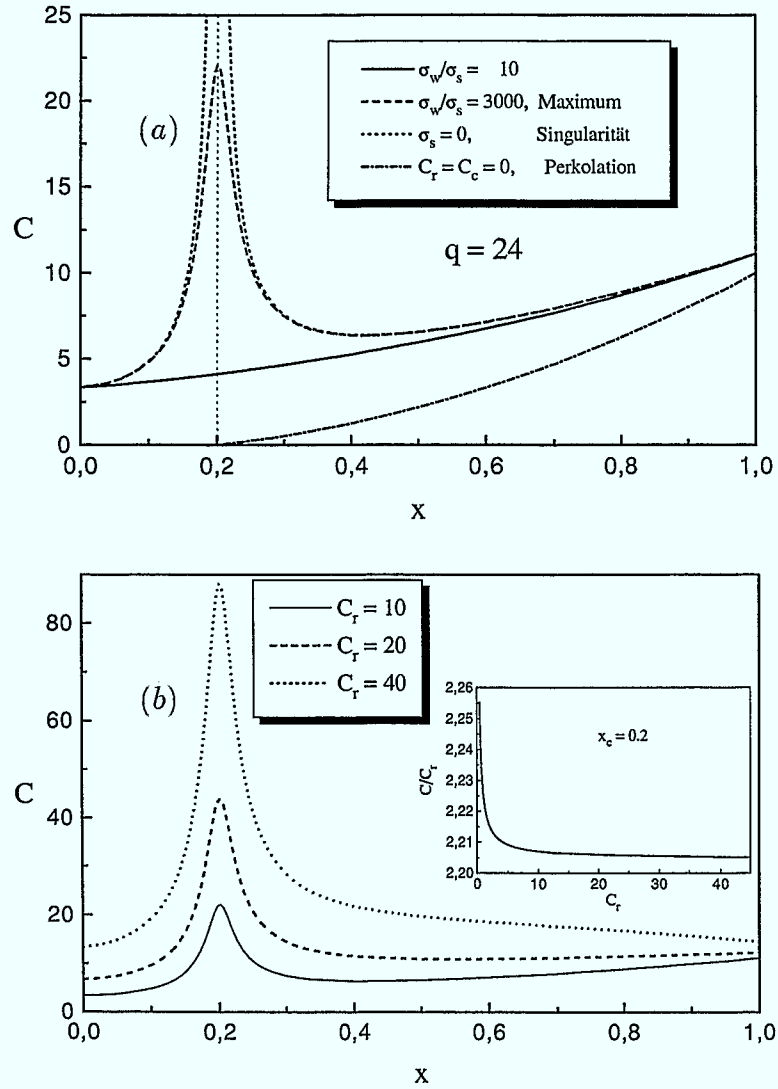


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der geometrischen Membran-Kapazität von x , berechnet mit Gl.(3.10) für $q = 24$. In (a) sind die Auswirkungen unterschiedlicher Parametrisierungen dargestellt: $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 10; 3000$. Die Kapazitätsparameter der Netzwerkelemente sind $C_b = 45$, $C_r = C_c = 10$ für diese Kurven. Mit $\tilde{\sigma}_s = 0$ entwickelt sich das Maximum bei x_c zur Singularität. Falls zusätzlich $C_r = C_c = 0$ ist, verschwindet das Maximum wieder. (b) Zeigt den Effekt von C_r auf die Höhe des Maximums für $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 3000$, $C_b = 45$ und $C_r = C_c = 10, 20, 40$. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der Höhe des Maximums bei x_c und C_r ist in dem kleinen Bild in Abhängigkeit von C_r dargestellt.

an der Perkolationsgrenze eine effektive Kapazität mit unendlicher Oberfläche, welche die beiden Membranseiten unterbricht. Auf diese Weise entsteht die Singularität in C . Aufgrund dieser Erklärung sollte die Höhe des Kapazitätsmaximums $C(x_c)$ proportional zu C_r sein. Diese Folgerung wird durch Abb. 3.8 (b) bestätigt. Die vorhergesagte Proportionalität wird nicht strikt, aber mit guter Genauigkeit erfüllt.

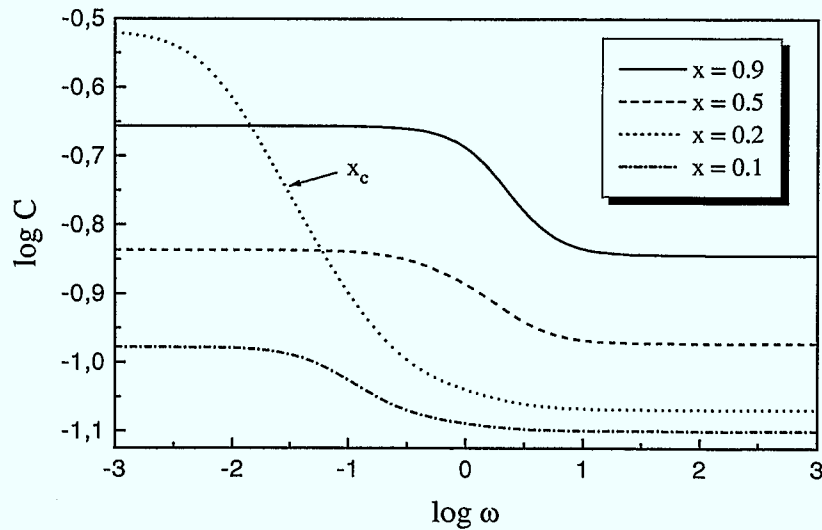


Abbildung 3.9: Doppelt logarithmische Darstellung der Frequenzabhängigkeit der Kapazität für verschiedene x mit $\tilde{\sigma}_w = 1$, $\tilde{\sigma}_s = 0.001$, $C_b = 1$, $C_r = C_c = 0.22$ und $q = 24$.

Die Frequenzabhängigkeit der Kapazität ist in Abb. 3.9 mit $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 1000$ und den gleichen Kapazitätsparametern wie in Abb. 3.8 bei verschiedenen x dargestellt. Mit abnehmendem x wird die Kapazität bei gleichem ω kleiner und die charakteristische Frequenz ω_c , welche den Übergang zwischen hoch- ω und niedrig- ω -Bereich markiert, wird kleiner. Für $x = x_c$ wird wegen des zuvor diskutierten Maximums zu kleinen Frequenzen hin der abnormale Anstieg von $\log C$ beobachtet. Bei hohen Frequenzen reiht sich die Kurve für x_c in die Schar der übrigen Kurven ein, da die AC-Admittanz hier durch die Kapazitäten bestimmt wird und das Perkolationsverhalten der Leitfähigkeit folglich keine Rolle spielt.

Der Wert von ω_c kann mit realistischen Parametern für spezifische Leitfähigkeiten und dielektrische Konstanten abgeschätzt werden. Allgemein gilt $\omega_s < \omega_c < \omega_w$. Eine Abschätzung (bei 30°C) mit

$$\begin{aligned} \sigma_w &= 0.3 \text{ S cm}^{-1}, & \delta_b &= 5 \text{ \AA}, & k_p &= 2 & \text{ für die Leitfähigkeit (Gl.(3.18)) und} \\ \epsilon_b &= 15, & A_b &= 2.5 \times 10^3 \text{ \AA}^2 & & \text{ für die Kapazität, } C_b = \epsilon_0 \epsilon_b \frac{A_b}{\delta_b}, \end{aligned}$$

ergibt für die charakteristische Frequenz der blauen Poren, und damit der gesättigten Membran:

$$\omega_w \approx 5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Bei kleinen w hingegen bestimmen charakteristische Frequenzen der roten Elemente das Verhalten der gesamten Membran. Aufgrund der wesentlich kleineren Leitfähigkeiten dieser Elemente sind auch die charakteristischen Frequenzen der trockenen Membran um ein paar Größenordnungen kleiner, d.h. $\omega_s \ll \omega_w$.

Eine einfache Möglichkeit der Verschiebung von Membran-Impedanzspektren zu niedrigeren Frequenzen hin besteht darin, bei niedrigeren Temperaturen zu messen. Diese Methode ist jedoch für die Untersuchung von Perkolationsseigenschaften nur solange geeignet, wie verschiedene Leitfähigkeitsbeiträge, und damit verschiedene Porentypen auch bei den niedrigen Temperaturen unterscheidbar bleiben. Dies scheint freilich nicht der Fall zu sein, wenn das Wasser in den Membranporen einfriert, vgl. [Cap95].

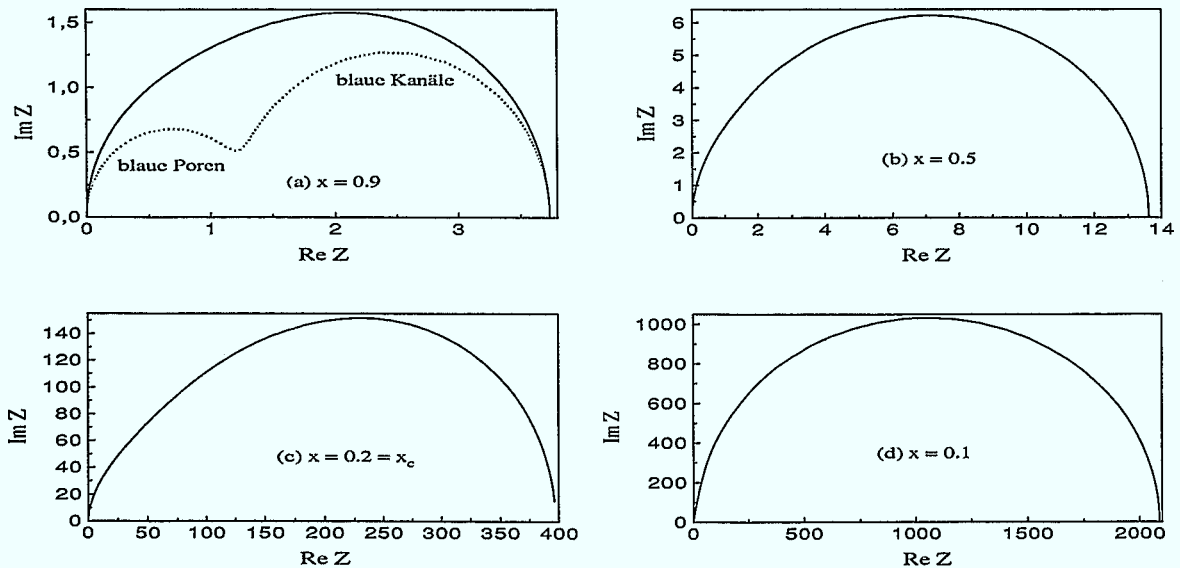


Abbildung 3.10: Impedanzspektren (Cole-Cole-Darstellung), korrespondierend zu den Kurven in Abb. 3.9. In (a) wurde die gestrichelte Linie mit den gut aufgelösten Halbkreisen mit einem großen Verhältnis zwischen den Relaxationsfrequenzen blauer Poren und Kanäle berechnet (hier: $\omega_b/\omega_{cb} = 45$). Die durchgezogenen Kurven in allen Bildern wurden mit den gleichen Parametern wie in Abb. 3.9 berechnet.

In Abb. 3.10 werden zu den Kurven in Abb. 3.9 korrespondierende Impedanzspektren gezeigt (in Cole-Cole-Darstellung). Im Prinzip ist es möglich, die Beiträge unterschiedlicher Netzwerke-Elemente in dieser Darstellung aufzulösen. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß die zu den Elementen korrespondierenden charakteristischen Frequenzen

hinreichend verschieden voneinander sind. Diese Option ist in Abb.3.10 (a) dargestellt. Zwei gut aufgelöste Halbkreise sind hier zu erkennen, wenn das Verhältnis der Relaxationsfrequenzen $\omega_w = \tilde{\sigma}_w/C_b$ (blaue Poren) und $\omega_{cb} = \tilde{\sigma}_w/C_c$ (blaue Kanäle) ausreichend groß ist (hier: $\omega_{cb}/\omega_w = 45$ für die gestrichelte Linie). Falls jedoch dieses Verhältnis $\lesssim 10$ ist, sind die Halbkreise zumindest mit bloßem Auge nicht mehr auflösbar.

3.7 Diskussion und Vergleich mit Experimenten

In Abb. 3.11 werden im Modell berechnete Leitfähigkeiten mit experimentellen Daten von Zawodzinski et al. [Zaw93/2] für Nafion 117 verglichen. Die folgenden Informatio-

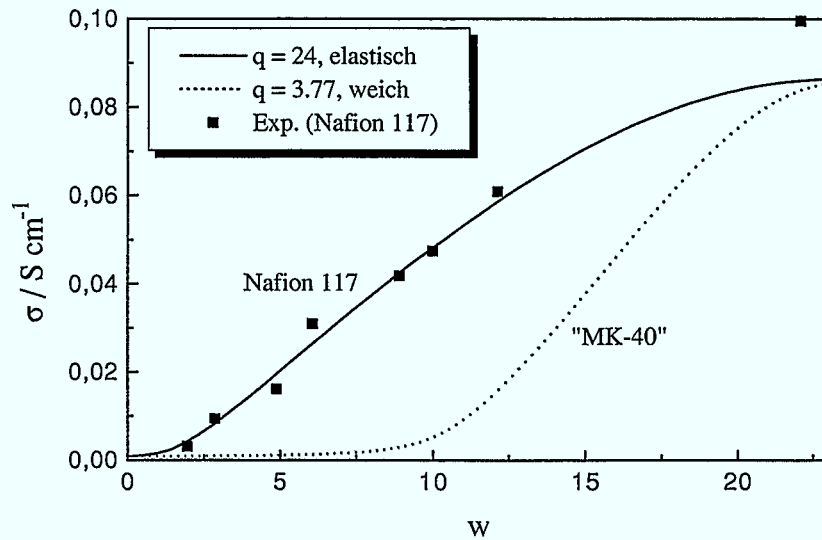


Abbildung 3.11: Vergleich verschiedener Typen von Lösungen der EMA-Gl.(3.10) für die Leitfähigkeit mit $\tilde{\sigma}_w = 0.26\ S/cm$, $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 100$. Die zwei Kurven repräsentieren zwei Fälle: eine Membran mit guten Befeuchtungseigenschaften, erhalten mit Kurve (1) aus Abb. 3.6 und $q = 24$ (durchgezogene Linie), und eine Membran mit schlechten Befeuchtungseigenschaften, erhalten mit Kurve (2) aus Abb. 3.6 und $q = 3.77$ (punktierte Linie). Die Punkte sind experimentelle Daten von Zawodzinski et al. [Zaw93/2].

nen können aus dieser Darstellung gewonnen werden. Die experimentelle $\sigma(w)$ -Relation besitzt eine Perkolationschwelle bei kleinem kritischem Wassergehalt, $w_c \approx 2$. Um diesen kleinen Wert in der theoretischen Relation $\sigma(w)$ zu bekommen, muß eine sehr gute Konnektivität, $q = 24$, angenommen werden. Darüberhinaus muß für $x(w)$ das in Abb. 3.6 als Kurve (1) dargestellte günstige Anschwellverhalten der Membran benutzt werden. Der große q -Wert entspricht einer dicht gepackten Porenanordnung mit

einer hohen Koordinationszahl.[†] Die Parametrisierung von $x(w)$ ist diejenige einer elastischen Membran. Die gute Elastizität erweist sich als günstig, da die Radien, auf die einzelne Poren anschwellen können, auf kleine Werte begrenzt werden und sich infolgedessen das aufgenommene Wasser über eine größere Anzahl von Poren verteilen muß. Auf diese Weise sorgen die elastischen Kräfte der Polymermatrix für eine homogene Wasserverteilung. Dies wird erleichtert durch die gute Konnektivität. Der offensichtliche Effekt ist der starke Anstieg von Kurve (1) in Abb. 3.6 bei kleinen w . Den Sättigungswert der Leitfähigkeit bekommt man mit $\tilde{\sigma}_w = 0.26 \text{ S cm}^{-1}$. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten wird mit $\tilde{\sigma}_w/\tilde{\sigma}_s = 100$ fixiert, um bei kleinen w das typische Quasi-Perkolationsverhalten zu erhalten, mit geringer Restleitfähigkeit unterhalb von w_c .

Die beiden anderen Membranen, die von Zawodzinski et al. [Zaw93/1] untersucht wurden, besitzen Knicke in den $\sigma(w)$ -Relationen. Diese Membranen haben ein kleineres EW, wodurch sie größere Leitfähigkeiten, aber leider auch geringere morphologische Stabilitäten bekommen. In diesen Systemen sind die Zahl der SO_3^- -Gruppen und der totale verfügbare Porenraum größer. Falls die Protonentransportmechanismen die gleichen wie für Nafion sind, können die Knicke in der Leitfähigkeit nur einem verschiedenen Anschwellverhalten, bedingt durch Unterschiede in der morphologischen Struktur der Membranen, zugeschrieben werden.

Die Membranen, die von Volfkovich et al. [Vol88/2] experimentell untersucht wurden, haben größere w_c . Gemäß der hier dargestellten Modellvorstellungen scheint das Anschwellverhalten dieser Membranen schlechter zu sein. Es ist naheliegend anzunehmen, daß ein ungünstiges Anschwellverhalten, etwa wie jenes, das als Kurve (2) in Abb. 3.6 dargestellt ist, mit einer schlechten Konnektivität, d.h. kleinem q , einhergeht. Der Anteil x blauer Poren wächst deshalb bei kleinen w nur langsam mit w . Eine schlechte Konnektivität der Poren in einer weniger dichten Porenanordnung erschwert die Ausbreitung des Wassers in der Membran. Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine Membran mit *schlechten Befeuchtungseigenschaften*. Der andere Fall mit einer $x(w)$ -Relation wie Kurve (1) in Abb. 3.6 und einer dazu korrespondierenden guten Konnektivität, d.h. großem q , ist hingegen kennzeichnend für eine Membran mit *guten Befeuchtungseigenschaften*, wie sie z.B. Nafion und ähnliche Membranen besitzen.

Die beiden Fälle mit unterschiedlichen Befeuchtungseigenschaften werden einander in Abb. 3.11 gegenübergestellt. Dadurch wird die Bedeutung der morphologischen Eigenschaften, d.h. von Anschwellverhalten $x(w)$ und Konnektivität q , veranschaulicht. Insbesondere die wesentlich schlechteren Perkolationsseigenschaften der Membran mit

[†]Poren sind möglicherweise nicht nur mit ihren nächsten Nachbarn, sondern auch mit weiter entfernt liegenden Nachbarn direkt verbunden.

ungünstiger $x(w)$ -Relation und kleinem q sind aus diesem Bild klar ersichtlich.

In der Literatur existieren bisher keine experimentellen Daten über die geometrische Membran-Kapazität als Funktion des Wassergehalts. Die Vorhersage des Maximums an der Perkolationsgrenze kann deshalb nicht experimentell verifiziert werden. Wie in **Abschnitt 3.5.2** dargelegt wurde, müßte man Impedanzdaten im GHz-Frequenzbereich aufnehmen, um daraus die Kapazität extrahieren zu können (bei Temperaturen $\gtrsim 30^\circ\text{C}$). Es existieren jedoch nur wenige Veröffentlichungen, in denen über Messungen in diesem Frequenzbereich an Nafion berichtet wurde [Ana96, Che95]. Falls die Existenz des Kapazitätsmaximums experimentell bestätigt werden könnte, würde damit ein aufschlußreiches diagnostisches Werkzeug für die Membran-Charakterisierung zur Verfügung stehen.

Kapitel 4

Wasserhaushalt in PEM

4.1 Problemstellung

4.1.1 Einführung

Im **Kapitel 3** wurden die Leitfähigkeitsvariationen mit dem Membran-Wassergehalt untersucht. Es wurde ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Modell vorgestellt, mit welchem Leitfähigkeiten, Kapazitäten und Impedanzspektren berechnet werden konnten. Die Membran wurde dabei als makroskopisch homogenes Medium außerhalb der Brennstoffzellenkonfiguration (ex-situ) betrachtet. In dem Modell wurden die charakteristischen Membran-Eigenschaften, wie z.B. die Struktur des Netzwerkes der wasserführenden Poren, berücksichtigt. Auswirkungen dieser Eigenschaften auf den Protonentransport konnten folglich untersucht werden.

In diesem Kapitel werden die Membran-Eigenschaften unter *Betriebsbedingungen* (in-situ) modelliert [Eik98/1]. Idealerweise sollte die Membran im Brennstoffzellenbetrieb homogen mit Wasser gefüllt sein, wobei der Wassergehalt maximal sein sollte, d.h. $w = w_s$. Der Transport von Protonen durch die Membran bedingt jedoch einen Effekt, der diesem Idealzustand entgegenwirkt und deshalb im Mittelpunkt einer Reihe von Forschungsarbeiten steht: die *elektro-osmotische* Mitführung [Sch89] von H_2O -Molekülen mit den Protonen, **Abschnitt 2.3**, und die dadurch bei hohen Protonen-Stromdichten erzeugte *partielle Dehydratisierung* der Brennstoffzelle in der Anode und in angrenzenden Membranbereichen. Wegen der in **Kapitel 3** ausführlich untersuchten Abhängigkeit der Protonen-Leitfähigkeit von w wächst der elektrische Widerstand der Membran durch diesen Effekt stark an [Cis95, Nas87]. Dies kann im schlimmsten Fall zum Zusammenbruch der Zellspannung führen.

Das Problem des Wasserhaushalts in PEFC kann nicht ohne ein Verständnis der Natur des elektro-osmotischen Effekts in Relation zu Struktur und elektrophysikalischen Eigenschaften der Membran gelöst werden. Die Untersuchung dieser Relationen bildet den Hauptgegenstand dieses Kapitels.

4.1.2 Bisherige Untersuchungen

Aufgrund der großen Bedeutung für den effizienten, störungsfreien Brennstoffzellenbetrieb existieren eine Reihe von Arbeiten unterschiedlicher Komplexität über das Verständnis und die Kontrollmöglichkeiten des Wasserhaushalts in PEFC. Die Mehrzahl der Veröffentlichungen basiert auf dem „*Lösungs-Diffusionsmodell*“ der Membran [Hel59, Ful89, Ngu93, Ngu98, Spr91/2, Ver90]. Modelle dieser Art betrachten die Membran als eine homogene, nicht-poröse Matrix, in welcher sich gelöste Wassermoleküle im Feld des Gradienten des korrespondierenden chemischen Potentials bewegen. Dieser Ansatz impliziert, daß der elektro-osmotische Fluß einen Gradienten im Wassergehalt über der Membran erzeugt, in welchem der diffusive Gegenfluß, $-D\nabla w$, induziert wird [Kor90].

Es gibt jedoch keine physikalisch konsistente Begründung des Lösungs-Diffusionsmodells, dessen Popularität wohl vorwiegend auf seiner Einfachheit beruht. Abschätzungen zeigen im Gegenteil, daß ein von *hydraulischer Permeation* angetriebener Mechanismus, der sogenannte *D’Arcy-Fluß*, bereits in Mikroporen (Durchmesser bis zu einigen nm) über Diffusion dominieren kann [Ked61]. Diese Abschätzungen fanden später experimentelle Untermauerung in Acetat-Zellulose-Membranen: Für diese wurde gezeigt, daß Wassermoleküle während des Transports viel häufiger mit sich selbst als mit den Porenwänden kollidieren.

Andererseits muß natürlich auch die physikalische Grundlage eines Modells hydraulischer Permeation in „Nanometer“-Poren, in denen die makroskopischen Bewegungsgleichungen ebenfalls keine rigorose Begründung haben, kritisch hinterfragt werden. Es gibt jedoch experimentelle Indizien, die für eine solche Beschreibung sprechen. In [Ber92, Coa72, Vol80/2, Fab83] wurde das D’Arcy-Gesetz für den Wasserfluß in Ionenaustausch-Membranen in hydrostatischen Druckgradienten beobachtet und D’Arcy-Koeffizienten wurden gemessen. Elektrokinetische Effekte wurden in [Maz92] untersucht. Dabei wurde die Strömungspotential-Methode benutzt. Bei dieser Methode wird in einer Zelle der elektrische Potentialabfall gemessen, der durch das Anlegen eines hydrostatischen Druckgradienten über der Elektrolytlösung erzeugt wird.

Springer et al. [Spr91/2] und später Nguyen et al. [Ngu93, Ngu98] benutzten in ihren Modellen *Diffusionskoeffizienten*, die in zugehörigen experimentellen Arbeiten ermittelt

wurden [Zaw91]. Dabei wurden zunächst mittels PGSE-NMR* Selbst(*Intra*)-Diffusionskoeffizienten in einer Membran mit einem flachen w -Profil als Funktion von w bestimmt. Für die Beschreibung des Wassertransports in Gegenwart von w -Gradienten wurden daraus mittels aktivitätsabhängiger, thermodynamischer Korrekturfaktoren effektive Interdiffusionskoeffizienten berechnet, welche freilich nur geringfügig von w abhängig waren.

Fuller und Newman [Ful89] entwickelten ein Modell für den gekoppelten Protonen- und Wassertransport in PEFC, welches auf der *Theorie konzentrierter Lösungen* und Konzepten der irreversiblen Thermodynamik basiert. Die effektive H_2O -Diffusionskonstante wurde dabei aus der hydraulischen Permeabilität bestimmt. Unter Berufung auf Fluß-Messungen von Fales und Vanderbrogh [Fal86] wurde in dem Modell von Fuller und Newman eine praktisch w -unabhängige Permeabilität verwendet. Die Resultate sind deshalb denen von Springer et al. sehr ähnlich.

Verbrugge und Hill [Ver88, Ver90] benutzten in ihren umfangreichen Modellen zur Beschreibung des Ionen- und Wassertransports in der gesamten PEFC die *Nernst-Planck-Gleichung* (*Theorie verdünnter Lösungen*). Diese enthält Migrations-, Diffusions- und Konvektionsterme. Eine w -Abhängigkeit der Transportkoeffizienten wurde in diesen Arbeiten jedoch nicht berücksichtigt. Bernardi [Ber90] führte Berechnungen zur Wasserbilanz in PEFC durch, in welchen die Mechanismen des Membran-Wassertransportes nicht explizit berücksichtigt wurden. Die Membran wurde als gleichmäßig befeuchtet vorausgesetzt, gleichbedeutend der Annahme einer „ultra-dünnen“ Membran. In einer späteren Arbeit von Bernardi und Verbrugge [Ber92] wurde zwar der Membran-Wassertransport mit einem elektro-osmotischen Beitrag und einem Beitrag durch hydraulische Permeation (D'Arcy-Fluß) einbezogen, jedoch wurde dabei von einer stets gesättigten Membran ausgegangen.

Alle diese Untersuchungen haben das gemeinsame Ziel, die optimalen PEFC-Betriebsbedingungen aufzuspüren. Sie erlauben es, Konzepte zur Kontrolle des Wasserhaushalts zu untersuchen. Dabei wurden jedoch andere Schwerpunkte in den Definitionen der Systeme und in der Art der Beschreibung gesetzt als in der vorliegenden Arbeit. In den Berechnungen von Bernardi z.B. lag das Hauptaugenmerk auf einer detaillierten Beschreibung der Elektroden-Prozesse, während Membranprozesse überhaupt nicht berücksichtigt wurden. Vereinfachungen in anderen Arbeiten bestanden darin, die Membran als stets gesättigt anzusehen oder von w -unabhängigen, effektiven Diffusionskoeffizienten auszugehen.

Einige wichtige Merkmale, die für poröse Medien charakteristisch sind, fehlten in den zitierten Arbeiten oder wurden dort nur unzureichend berücksichtigt. Diese sind:

* „pulsed-field gradient spin echo nuclear magnetic resonance“

- Die Transporteigenschaften der Membran werden durch die Geometrie des *mikroporösen* Poren-Netzwerkes bestimmt. Je größer w ist, desto größer sind die wassergefüllten Poren. Mit den Porenradien wachsen auch die D'Arcy Koeffizienten (*Hagen-Poiseuille-Gesetz*). Außerdem nimmt die Zahl wassergefüllter Poren und ihr Vernetzungsgrad mit w zu, vgl. **Kapitel 3**. Als Nettoeffekt ist eine starke Abhängigkeit der D'Arcy-Koeffizienten von w zu erwarten, welche charakteristisch für die *Porenstruktur* einer Membran ist.
- Durch den elektro-osmotischen Fluß wird eine *inhomogene Wasserverteilung* erzeugt. Diese bedingt die Ausbildung von *wasserarmen* Membranregionen mit stark reduzierten D'Arcy-Koeffizienten.
- Ein externer hydrostatischer Druckgradient zwischen den Membranseiten ist nicht die einzige mögliche Ursache für hydraulische Permeation. *Intern* können sich durch Variationen des lokalen Kapillardrucks, Doppelschichtkräfte (osmotischer Druck), elastische Kräfte, die durch die Polymermatrix ausgeübt werden, usw., vgl. **Kapitel 2**, hydrostatische Druckgradienten zwischen verschiedenen Membranbereichen ausbilden.

4.1.3 Ansatz

In diesem Kapitel wird die theoretische Untersuchung der stationären Wasserflüsse in der Membran unter Berücksichtigung ihrer porösen Struktur vorgestellt. Die primäre Ursache für Wassertransportphänomene ist der elektro-osmotische Effekt, d.h. der Transport von Wassermolekülen mit den Protonen. Dieser Effekt würde, alleine betrachtet, zu einem raschen Austrocknen der Membran führen. Er wird jedoch durch einen Rückfluß von Wasser in einem sich ausbildenden stationären Gradienten des Wassergehalts teilweise kompensiert.

Im Unterschied zu einigen früheren Untersuchungen dieses Effekts wird hier ein Rücktransport-Mechanismus durch hydraulische Permeation angenommen, dessen Transportkoeffizient (D'Arcy-Koeffizient) von der Porosität und Tortuosität der wasserführenden Bereiche in der Membran abhängig ist. Die resultierende stationäre Wasserverteilung, die sich im Gleichgewicht von elektro-osmotischem Fluß und hydraulischem Rückfluß einstellt, bestimmt lokale Werte der Protonen-Leitfähigkeit, und damit die Strom-Spannungs-Charakteristik der Membran. Sowohl die Membran-Leitfähigkeit als auch die kapillaren Kräfte sind Funktionen des lokalen Wassergehalts. Diese Funktionen wurden aus experimentellen Daten für die zugehörigen Volumen-Eigenschaften der gesamten Membran bestimmt. Relationen für $\sigma(w)$ wurden z.B. in **Kapitel 3** für

verschiedene Membrantypen vorgestellt und mit den dafür entwickelten theoretischen Konzepten interpretiert.

Die Hauptintention des hier vorgestellten Modells besteht darin, Beziehungen zwischen der *Strom-Spannungs-Charakteristik* einer Membran und ihren *strukturellen* Eigenschaften herzuleiten. Wesentliche Merkmale, wie z.B. *kritische Stromdichten*, die durch die Membran-Dehydrierung verursacht werden, können in Relation zu den Eigenschaften des Porenraums berechnet werden. Da diese Berechnungen unter den Annahmen kontrollierter Gasdrücke in den Elektrodenräumen an den beiden Membranseiten und eines kontrollierten resultierenden Wasserflusses durch die Membran durchgeführt werden, ermöglicht das Modell die Diskussion verschiedener Methoden zur *Regulierung des Wasserhaushalts* in der Membran unter Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen. Auf diese Weise könnte das neu konzipierte Modell einen wichtigen Beitrag zur Lösung oder Handhabung dieses dringlichen Problems in PEFC darstellen.

Dieses Kapitel ist wie folgt organisiert. In **Abschnitt 4.2.1-3** wird das System beschrieben, die Modell-Annahmen werden spezifiziert und phänomenologische Transportgleichungen für Wasserfluß und Protonen-Migration werden eingeführt. In **Abschnitt 4.2.4-5** werden Lösungen dieser Gleichungen vorgestellt und allgemeine Ausdrücke für Wassergehalts-Profile und Strom-Spannungskurven werden präsentiert. Approximative analytische Ausdrücke bei Protonen-Stromdichten nahe eines kritischen Wertes und bei kleinen Werten werden vorgestellt. Die Darstellung in **Abschnitt 4.2** beschränkt sich auf den Fall, daß kein Gradient des Gasdrucks über der Membran existiert. In **Abschnitt 4.3.1** werden Parametrisierungen der Poren-Größen-Verteilungen vorgeschlagen, welche experimentelle Porositätsdaten für Nafion und ähnliche Membranen gut wiedergeben. Abschätzungen für den elektro-osmotischen Koeffizienten werden in **Abschnitt 4.3.2** diskutiert. Resultate für Wassergehalts-Profile und Strom-Spannungskurven werden in **Abschnitt 4.4** gezeigt. Die Erweiterung des Modells mit einem endlichen Gradienten im Gasdruck wird in **Abschnitt 4.5** entwickelt. In **Abschnitt 4.6** wird erläutert, warum in guter Näherung ein konvektiver Beitrag zum Protonentransport vernachlässigt werden kann. Abschließend wird in **Abschnitt 4.7** ein Vergleich des hier untersuchten Modells hydraulischer Permeation mit den in der Literatur verbreiteteren Diffusionsmodellen durchgeführt.

4.2 Wasserhaushalts-Modell

4.2.1 Das System

Strenggenommen kann die Membran unter Betriebsbedingungen natürlich nicht außerhalb der PEFC-Konfiguration mit Gasverteilern und Katalysatorschichten auf beiden Membranseiten beschrieben werden. In einer Vielzahl früherer Arbeiten [Ber90, Ber92, Ngu93, Spr91/2] wurde das Problem des Wasserhaushalts in der gesamten Brennstoffzelle betrachtet. Dabei wurden jedoch vereinfachte Membranmodelle benutzt. In der hier vorgestellten Arbeit wird der komplementäre Ansatz verfolgt. Da das Hauptaugenmerk auf einer detaillierten Beschreibung der Membranprozesse liegt, um die Auswirkungen von deren Permeationseigenschaften aufzudecken, müssen bei der Beschreibung der Membranperipherie Vereinfachungen vorgenommen werden. Die Eigenschaften der Membranumgebung und die Betriebsbedingungen werden durch geeignete realistische Randbedingungen und kontrollierte Parameter simuliert. Eine Vorstellung des Modells und der zugehörigen Randbedingungen wird in Abb. 4.1 vermittelt. Die folgenden Approximationen werden benutzt:

„Das Modell dünner Elektroden“. Da die elektrochemisch aktiven Schichten auf beiden Membranseiten dünn (ca. $10\ \mu\text{m}$) im Vergleich zur Membran sind, werden sie durch Schichten der Dicke null bei $z = 0$ (Anode) und $z = L$ (Kathode) dargestellt.

Vernachlässigung von Gastransportbeschränkungen. Es wird davon ausgegangen, daß der Gastransport in den Gasverteilerschichten mit großer Permeabilität stattfindet. Dadurch wird die Homogenität der Randbedingungen in den Elektrodenebenen gewährleistet. Diese Näherung ist umso besser, je konzentrierter die aktiven Gase (H_2 , O_2) zugeführt werden (Überschuß), je reiner die Gasgemische sind und je schneller die Gase zugeführt werden. Alle Eigenschaften sind dann nur noch von der Koordinate z senkrecht zu den Grenzflächen abhängig und das Modell wird auf ein eindimensionales Problem reduziert.

Kapillares Gleichgewicht. Die Equilibrierung des lokalen Wassergehalts wird allein durch kapillare Kräfte erreicht.

Isothermes Regime. Es werden keine Wärmetransportphänomene berücksichtigt.

Stationäres Regime. Es werden ausschließlich stationäre Zustände betrachtet.

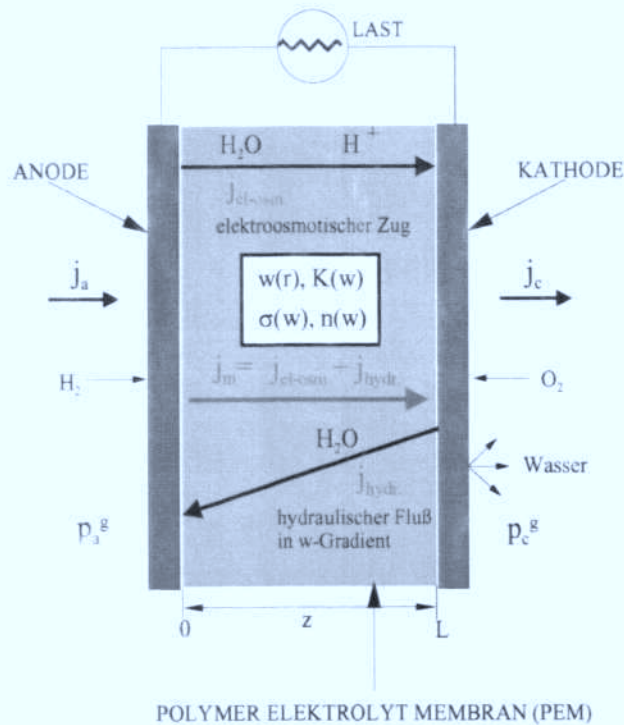


Abbildung 4.1: Schematische Illustration der Membran innerhalb der PEFC-Konfiguration. Dargestellt werden die Prozesse während des Betriebs, d.h. Gasversorgung (O_2 , H_2), stationäre Wasserflüsse (elektro-osmotisch, $j_{\text{el-osm}}$, hydraulisch, j_{hydr} , netto, j_m) und Protonenstrom (j_p). Prozesse in den Elektroden werden in diesem Modell nicht betrachtet. In dem eingefügten Kästchen werden die lokalen Membran-Eigenschaften, die in dem phänomenologischen Modell benutzt werden, dargestellt, d.h. kapillare Isotherme, Permeabilität, Leitfähigkeit und elektro-osmotischer Koeffizient.

Fixierte Membranabmessungen. Änderungen in der Membrandimension mit fortschreitender Dehydratisierung werden vernachlässigt. Zwar können Anschwelleffekte insbesondere bei sehr kleinen w relativ groß sein ($\sim 20\%$ in der Dicke). Jedoch treten die starken Effekte in der Leistungs-Charakteristik, die bis zum Zusammenbruch der Zellspannung führen können, bereits auf, wenn ein großer Anteil des Membranvolumens sich noch in einem sehr guten Befeuchtungszustand befindet.

4.2.2 Membran-Eigenschaften

Das phänomenologische Modell für die Beschreibung von Protonen-Transport und Wasserhaushalt in der Membran basiert auf folgenden Informationen, die aus experimentellen Untersuchungen oder fundamentalen Modellvorstellungen über Membraneigen-

schaften, vgl. **Kapitel 2** und **3**, gewonnen werden müssen:

- *Kapillare Isothermen*, d.h. der Wassergehalt w als Funktion des Kapillardrucks p^c in den Poren (oder als Funktion der Bindungsenergie des Wassers im Membran-Material), mit den zugehörigen Porengrößenverteilungen $w(r)$ [Div98, Kon85, Vol80/2, Vol82/2, Vol96]; daraus ergibt sich die *hydraulische Permeabilität* als Funktion von w .
- Abhängigkeit der *Membran-Leitfähigkeit* $\sigma(w)$, **Kapitel 3** [Eik97].
- Abhängigkeit des *elektro-osmotischen Koeffizienten* $n(w)$ [Zaw95, Ott96, Ful89].

Kapillare Isothermen und Poren-Größen-Verteilungen („Pore Size Distribution-function“, PSD) wurden in einer parallel zu dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchung mit der Methode der *Standard-Porosimetrie* bestimmt [Div98, Vol80/1, Vol94]. Diese Methode basiert auf Messungen des Gleichgewichts-Gehalts einer befeuchtenden Flüssigkeit in einer Membran-Probe, welche sich in beidseitigem Kontakt mit zwei Standards bekannter poröser Struktur befindet. Die Probe und die beiden Standards sind im thermodynamischen Gleichgewicht. Durch die Messung des Wassergehalts in der Probe mit unbekannter poröser Struktur einerseits und der Kenntnis der porösen Struktur der Standards andererseits kann auf die PSD in der Probe geschlossen werden. Auf diese Weise können mit einem Minimum an theoretischen Annahmen Porenvolumen- und Porenoberflächenverteilungen sowie spezifische Porenoberflächen, Adsorptionsisothermen usw. mit verschiedenen befeuchtenden Flüssigkeiten bestimmt werden.

Die Vorteile dieser Methode liegen darin, daß sie es ermöglicht, PSD's über einen großen Bereich von Porenradien r aufzunehmen (1 nm bis zu 3×10^5 nm), falls die Standards diesen Bereich von Porengrößen überspannen. Außerdem können die Messungen zerstörungsfrei mit der Arbeitsflüssigkeit Wasser durchgeführt werden.

Die Methode wurde benutzt, um Porositäten einer Reihe von Ionenaustausch-Membranen sowohl im trockenen als auch im angeschwollenen, befeuchteten Zustand zu untersuchen [Div98, Kon85, Vol96, Vol82/2]. Dabei wurden deutliche Unterschiede zwischen porösen Strukturen in *homogenen* und *heterogenen* Membranen festgestellt. Die beobachteten Auswirkungen der Modifikation des Polymermaterials, des EW, der Art der polaren Kopfgruppen, der technologischen Parameter während der Fabrikation, der Vorbehandlung und weiterer Faktoren auf strukturelle und Sorptionseigenschaften von IEM stimmen mit experimentellen Daten anderer Meßmethoden überein.

Wie in **Kapitel 2** ausgeführt wurde, bilden sich die wasserführenden, hydrophilen Bereiche in der Membran durch den Kontakt der polaren Kopfgruppen mit den Wassermolekülen aus. Die hydrophilen Ionencluster kollabieren, wenn das Wasser aus der Membran extrahiert wird. Für die dabei einsetzende Umorganisation der Kopfgruppen und der Hydratschichten wurden in **Kapitel 2** Modellvorstellungen vorgestellt. Die hydrophob|hydrophile Phasenseparation kann jedoch auch in der trockenen[†] Membran erhalten bleiben. In **Abschnitt 3.5** wurde als Abschätzung für die hydrophile Porosität der trockenen Membran ein Wert von ca. 10% angegeben. Aus Porositätsdaten bekommt man Werte im Bereich 7-20%.

Darüberhinaus zeigen Messungen mit anderen Fluiden (Oktan, Dekan) [Kon85, Vol96, Vol82/2], daß in den Membranen Ultramikroporen existieren, welche zugänglich für kleine Moleküle sind, wie H₂ oder O₂, aber nicht für große Moleküle. Man kann demnach von der Existenz eines probenumspannenden Gasporen-Netzwerkes ausgehen. Dies folgt auch aus der geringen Diffusivität und Permeabilität für Gase (H₂, O₂, N₂ usw.) [Bro97, Sak86], welche die Membranen selbst im trockenen Zustand behalten, und daraus, daß die H₂-Löslichkeit in der Membran viel höher ist als in freiem Wasser [Ogu84, Ogu85, Sak86]. Es ist deshalb gerechtfertigt, von einer Verteilung des Gasdrucks und des Kapillardrucks in der Membran zu sprechen. Die Gesamtraten des Gastransports in der Membran sind jedoch so gering, daß die Annahme eines linearen Profils im Gasdruck eine geeignete Näherung darstellt.

Im Kontext poröser Membranen hat das *Konzept des Kapillardrucks* die folgende Bedeutung. In einer partiell mit Wasser gefüllten Pore besteht ein mechanisches Gleichgewicht zwischen dem Gasdruck p^g und dem Flüssigkeitsdruck p^l , die einander entgegenwirken, sowie dem Kapillardruck p^c :

$$p^c = p^g - p^l. \quad (4.1)$$

Der Kapillardruck ist invers proportional zum Radius des Meniskus, welcher dem Porenradius vergleichbar ist:

$$p^c \approx \frac{A\gamma \cos \theta}{r}, \quad (4.2)$$

wobei γ die Oberflächenspannung des Wassers und θ der Kontaktwinkel mit der Porenwand ist. Für eine zylindrische Pore ist Gl.(4.2) exakt und

$$A = 2. \quad (4.3)$$

Das Anschwellen der Membran korrespondiert zu vollständiger Befeuchtung der Wände hydrophiler Poren. In diesen Poren gilt daher $\cos \theta = 1$.

[†]Mit „trocken“ wird hier eine Membran bezeichnet, die immer noch einen restlichen Wassergehalt enthält, d.h. die stark gebundenen Wassermoleküle in den Solvathüllen an den Porenwänden.

Es wird angenommen, daß die Membran durch eine homogene Verteilung von Poren charakterisiert werden kann. Jedes sogenannte *repräsentative elementare Volumenelement* (REV), dessen Größe sehr klein im Vergleich zur Dicke der gesamten Membran, aber viel größer als der Radius der größten Poren ist, hat die gleiche PSD wie die gesamte Membran. Die Gleichung für das *kapillare Gleichgewicht* ist in jedem REV erfüllt. Die kapillare Isotherme, gemessen mit der Methode der Standard-Pososimetrie,

$$w = f(p^c), \quad (4.4)$$

ist demnach gültig in jedem REV, wobei p^c der Kapillardruck in den größten wasser-gefüllten Poren ist.

Unter PEFC-Betriebsbedingungen ist der lokale, in den REV's definierte Membran-Wassergehalt eine Funktion der Koordinate z , bezeichnet als w_z . Lokale Größen wie die Leitfähigkeit $\sigma(w_z)$ sowie die verschiedenen Drücke $p^c(w_z)$, $p^l(w_z)$ und $p^g(w_z)$ sind ebenfalls definiert in den REV's. Durch Gl.(4.1), (4.2) und (4.4) werden Beziehungen zwischen den lokalen Werten von w_z , p_z^c , p_z^l sowie dem kapillaren Radius r_z hergestellt.

Für den Fall verschiedener Gasdrücke auf Anoden-, p_a^g , und Kathodenseite, p_c^g , wird eine Näherung mit einem linearen Gasdruckprofil verwendet:

$$p_z^c = -p_z^l + p_c^g - \Delta p^g \left(1 - \frac{z}{L}\right), \quad (4.5)$$

wobei $\Delta p^g = p_c^g - p_a^g$ benutzt wurde. Daraus folgt

$$w_z = f \left(-p_z^l + p_c^g - \Delta p^g \left(1 - \frac{z}{L}\right) \right). \quad (4.6)$$

Die Gasdrücke p_c^g und p_a^g können extern kontrolliert werden. In dem hier vorgestellten Modell ist die Leistung der Membran unabhängig von den absoluten Werten der Drücke. Dies folgt daraus, daß die Grundgleichungen auf eine Form, welche nur die Druckdifferenz Δp^g enthält, transformiert werden können. Infolgedessen ist Δp^g ein wichtiger Parameter des Modells. Dieser wird in **Abschnitt 4.5** bei der Diskussion praktischer Steuerungsmöglichkeiten des Wasserhaushalts berücksichtigt werden.

4.2.3 Grundgleichungen

In diesem Abschnitt wird zunächst der Fall $\Delta p^g = 0$ betrachtet. Die Auswirkungen von $\Delta p^g \neq 0$ werden in **Abschnitt 4.5** untersucht. Die Gleichung für den *resultierenden Wasserfluß* durch die Membran lautet

$$j_m = n(w_z)j_p - Fc_w \frac{K(w_z)}{\mu} \frac{dp_z^l}{dz}. \quad (4.7)$$

Der erste Term ist der *elektro-osmotische Zug*. Dieser entsteht durch die Mitführung von Wassermolekülen mit den durch die Membran transportierten Protonen, vgl. **Kapitel 2**. Der dazu korrespondierende Wasserfluß ist proportional zum w_z -abhängigen elektro-osmotischen Mitführungskoeffizienten $n(w_z)$ [Zaw95, Ott96]. Der zweite Term in Gl.(4.7) ist der *D'Arcy-Fluß* im hydraulischen Druckgradienten dp_z^l/dz . Da das Membranwasser innerhalb der Poren als nahezu *inkompressibel* angesehen werden kann, ist die Zahl c_w der Wassermoleküle pro Volumeneinheit Wasser bei vorgegebener Temperatur eine Konstante, d.h. unabhängig von w .

Die *Viskosität* μ ist eine charakteristische Eigenschaft des Wasser/Membran-Systems. Hierbei spielt der Effekt der eingeschränkten Poren-Geometrie eine Rolle. In Kapillaren mit hydrophilen Wänden wird eine erhöhte Viskosität gegenüber der Viskosität von freiem Volumenwasser erwartet. Dieser Effekt wurde jedoch nur für eine begrenzte Zahl von Oberflächen untersucht [Chu90]. Gegenbeispiele sind ebenfalls bekannt. Es wurde z.B. gezeigt, daß die Viskosität von Wasser in Quarz-Kapillaren mit Durchmessern unterhalb von 15 nm kleiner als die Viskosität von freiem Volumenwasser ist [Chi71]. In der vorliegenden Arbeit wird μ als effektive, w -unabhängige Konstante einer gegebenen Membran betrachtet. In den numerischen Abschätzungen dieses Kapitels werden der Einfachheit halber Viskositäten von freiem Volumenwasser benutzt.

Zu diskutieren bleibt schließlich noch die Rolle der Permeabilität $K(w_z)$ in Gl.(4.7). In der Literatur diskutierte Funktionen $K(w)$ sind stark modellabhängig [Sch74, Sah95]. In dieser Arbeit wird die *Hagen-Poiseuille-Kozeny-Gleichung* benutzt [Chi71]:

$$K(w_z) = \xi \frac{(w_z - w_c) \rho(r_z)}{8} \Theta(w_z - w_c), \quad (4.8)$$

wobei $\xi < 1$ die inverse Tortuosität (Labyrinthfaktor) der Membran ist. Bei isotroper Tortuosität in drei Dimensionen gilt $\xi = 1/3$ [Pis73]. Die Existenz einer Perkolationsgrenze bei w_c wird durch die Einführung der Heaviside'schen-Sprungfunktion Θ berücksichtigt. Die Funktion

$$\rho(r) = \frac{1}{w(r)} \int_0^r \frac{dw(r')}{dr'} r'^2 dr' \quad (4.9)$$

ist der mittlere quadratische Radius derjenigen Poren, die zum Wasserfluß in einem REV mit Wassergehalt w beitragen.

Der resultierende Wasserfluß j_m ist ein kontrollierter Parameter:

$$j_m = j_a = j_c - \frac{1}{2} j_p, \quad (4.10)$$

wobei der zweite Term auf der rechten Seite die Wasserproduktion in der Kathode nach Gl.(1.2) repräsentiert.

Als Randbedingung zu Gl.(4.7) wird der Wasserdruck entweder auf der Anodenseite, p_a^l , oder auf der Kathodenseite, p_c^l , der Membran fixiert. Wenn z.B. der Wassergehalt w_L auf der Kathodenseite bei $z = L$ bekannt ist, dann gilt mit Gl.(4.1) und Gl.(4.4):

$$p_c^l = p_c^g - f^{-1}(w_L).$$

In der Praxis, d.h. unter Betriebsbedingungen, ist die Kathodenseite üblicherweise mit Wasser gesättigt, da auf dieser Seite bei der elektrochemischen Reaktion Wasser erzeugt wird und da zudem der elektro-osmotische Zug zu dieser Seite hin gerichtet ist.

Die *Strom-Spannungs-Relation* ergibt sich aus der Migrations-Gleichung:

$$j_p = -\sigma(w_z) \frac{d\psi}{dz}. \quad (4.11)$$

Durch Benutzung von

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{d\psi}{dp_z^l} \frac{dp_z^l}{dz} \quad (4.12)$$

und Substitution von dp_z^l/dz aus Gl.(4.7) wird daraus

$$\boxed{\frac{d\psi}{dp_z^l} = -\frac{F c_w}{\sigma(w_z)} \frac{K(w_z)}{\mu} \frac{j_p}{n(w_z)j_p - j_m}}. \quad (4.13)$$

In Gl.(4.11) wird kein Konvektionsterm, d.h. keine Mitführung von Protonen mit den durch die Membran transportierten Wassermolekülen, berücksichtigt. In **Abschnitt 4.6** wird erläutert, warum dieser Effekt vernachlässigt werden kann.

Die Leitfähigkeit wird als lineare Funktion von w parametrisiert, mit einer kleinen, endlichen Restleitfähigkeit σ_r im trockenen Zustand,

$$\sigma(w_z) = \sigma_r + \sigma_0(w_z - w_c)\Theta(w_z - w_c). \quad (4.14)$$

Diese einfache Relation stimmt gut mit experimentellen Resultaten überein, die über ein großes w -Intervall eine lineare Abhängigkeit vorhersagen [Maz92, Zaw93/2]. Die Sättigungs-Leitfähigkeit ist $\sigma_s = \sigma_r + \sigma_0(w_s - w_c)$.

Mit zunehmender Protonenstromdichte j_p wird Wasser elektro-osmotisch durch die Membran zur Kathodenseite transportiert, an der es nichtstationär austritt. Der totale Membranwassergehalt nimmt solange ab, bis sich ein neuer stationärer Zustand eingestellt hat. Jeder stationäre Zustand korrespondiert zu einem Druckprofil p_z^l , welches

den hydraulischen D'Arcy-Fluß zur Kompensation des elektro-osmotischen Wasserflusses erzeugt. Je größer j_p ist, desto größer ist der hydraulische Druckgradient, der für die Kompensation erforderlich ist.

Im stationären Zustand sind j_m und j_p kontrollierte Größen. Die Funktionen $\sigma(w)$, $n(w)$ und $K(w)$ sind entweder aus Experimenten oder aufgrund geeigneter Modellannahmen (z.B. Hagen-Poiseuille-Kozeny) bekannt. Es wird angenommen, daß diese Funktionen lokal in den REVs gültig sind. Mit geeigneten Randbedingungen ergibt die Lösung von Gl.(4.7) deshalb das Profil in p_z^l und das dazu korrespondierende Profil in w_z . Dadurch sind nunmehr die lokalen Werte von $n(w_z)$, $K(w_z)$ und $\sigma(w_z)$ bestimmt, welche in Gl.(4.13) eingesetzt die nichtlinearen Korrekturen zur Strom-Spannungs-Charakteristik ergeben.

4.2.4 Lösung

Gl.(4.7) und (4.13) werden durch Separation der Variablen integriert. Mit der Young-Laplace-Gl.(4.2) kann die Integrationsvariable von p^l nach r geändert werden. Diese Substitution und anschließende formale Integration führen auf

$$j_p = \mathcal{J} \frac{L}{L - z} g(j_p, r_z) \quad (4.15)$$

und

$$U = -\frac{L}{\sigma_0} \mathcal{J} G(j_p, a), \quad (4.16)$$

wobei die dimensionslosen Integrale

$$g(j_p, r_z) = \frac{1}{r_1 w_s} \int_{r_z}^b dr \frac{(w(r) - w_c) \Theta(r - r_c) \rho(r)}{\left(n(w(r)) - \frac{j_m}{j_p} \right) r^2} \quad (4.17)$$

und

$$G(j_p, a) = \frac{\sigma_0}{r_1 w_s} \int_a^b dr \frac{(w(r) - w_c) \Theta(r - r_c) \rho(r)}{\sigma(w(r)) \left(n(w(r)) - \frac{j_m}{j_p} \right) r^2} \quad (4.18)$$

eingeführt wurden. r_1 ist das erste Moment der PSD, d.h.

$$r_1 = \frac{1}{w_s} \int_0^\infty dr r \frac{dw}{dr}. \quad (4.19)$$

Der wichtige Parameter $\mathcal{J}$ ist durch

$$\mathcal{J} = \frac{F \gamma \xi c_w w_s}{4 \mu} \frac{r_1}{L} \quad (4.20)$$

definiert. Die hier angegebenen Gleichungen sind gültig, falls $j_p < j_{pc}$ erfüllt ist. Die kritische Stromdichte j_{pc} ergibt sich als Lösung von

$$j_{pc} = \mathcal{J}g(j_{pc}, r_c). \quad (4.21)$$

Die Bedeutung von j_{pc} wird weiter unten erläutert. r_c ist der kritische Porenradius an der Perkolationsgrenze, welcher zu w_c korrespondiert.

Auf der Kathodenseite sind die Poren bis zum Radius b gefüllt. b ist daher die obere Integrationsgrenze in Gl.(4.17) und (4.18). Da hier, wie zuvor bereits erläutert wurde, davon ausgegangen wird, daß der Membranwassergehalt auf der Kathodenseite maximal ist, d.h. $wL = w_s$, wird b dem maximalen Porenradius $r_{\max}$ gleichgesetzt. r_z ist der Radius, bis zu welchem die Poren in der lokalen Ebene z gefüllt sind. In den Poren mit diesem Radius besteht das kapillare Gleichgewicht zwischen p^g , p^l und p^c . Kleinere Poren mit $r < r_z$ sind bei z vollständig mit Wasser gefüllt, wohingegen Poren mit $r > r_z$ nicht gefüllt sind.

Bei vorgegebenem j_p ist r_z durch Gl.(4.15) bestimmt. An der Anode, d.h. bei $z = 0$, wurde $r_z \equiv a$ eingeführt. Während $b = r_{\max}$ an der Kathode, d.h. bei $z = L$, als Randbedingung einen festen Wert hat (Sättigung), nimmt a auf der Anodenseite mit j_p ab. Damit nimmt auch der Wassergehalt auf der Anodenseite, d.h. $w(a)$, ab und die Membran-Dehydrierung schreitet auf diese Weise mit zunehmendem j_p voran.

Im stromlosen Zustand, d.h. für $j_p = 0$, wird $a = b = r_{\max}$ angenommen, d.h. in diesem Zustand soll die Membran homogen bei $w = w_s$ gefüllt sein. Dies impliziert $j_m = 0$, da es in einem so definierten Basiszustand keine treibende Kraft für einen Wasserfluß in der Membran gibt, weder elektro-osmotisch noch hydraulisch. Wenn ein endlicher Gradient im Gasdruck, $\Delta p^g \neq 0$, zugelassen wird, entsteht $j_m \neq 0$ bei $j_p = 0$ durch diese von außen aufgeprägte treibende Kraft für den Wasserfluß, siehe **Abschnitt 4.5**.

Gl.(4.15) kann auf zweierlei Weise zur Bestimmung des Membranverhaltens unter Betriebsbedingungen genutzt werden. Ein Aspekt dieser Membran-Charakterisierung ist die Berechnung der Profile von p_z^l und w_z mit j_p als Parameter. Hierzu wird in Gl.(4.15) j_p fixiert und es wird berechnet, wie r_z mit z variiert. Der andere Aspekt ist die Berechnung der Membran-Dehydrierung bei $z = 0$ als Funktion von j_p . Dazu wird a als Lösung von Gl.(4.15) in Abhängigkeit von j_p berechnet. Das Ergebnis kann in Gl.(4.16) eingesetzt werden, um für vorgegebenes j_p den Potentialabfall über der Membran, $U = \psi(L) - \psi(0)$, zu bestimmen. In den meisten Fällen wird es jedoch nicht möglich sein, vollständige analytische Lösungen dieser Gleichungen zu erhalten, da die beiden Integrale in Gl.(4.17) und (4.18) zu komplexen transzendenten Gleichungen führen.

Die Schwierigkeiten bei der Lösung von Gl.(4.15) und (4.16) entstehen durch die Abhängigkeit der rechten Seiten von j_p unter den Integralen. Diese verschwindet je-

doch, wenn entweder $j_m = 0$ ist oder wenn angenommen wird, daß n unabhängig von z ist. Es ist naheliegend, experimentell bestimmte Volumen-Abhängigkeiten des elektro-osmotischen Koeffizienten für die Parametrisierung von $n(w_z)$ zu übernehmen. Da es einen großen Bereich mittlerer w gibt, über den n nahezu konstant ist, wird der Wert von n in diesem Bereich in einer ersten Approximation als effektiver Wert übernommen. Außerdem wird für den Fall $j_m = 0$ auch die vollständige lokale Abhängigkeit $n(w_z)$, wie sie aus experimentellen Beobachtungen folgt, benutzt.

Falls n unabhängig von z ist, führen Gl.(4.15) und (4.16) zu einem Resultat in geschlossener Form. Mit den Funktionen

$$h(r_z) = \frac{1}{r_1 w_s} \int_{r_z}^b dr \frac{(w(r) - w_c) \Theta(r - r_c) \rho(r)}{r^2} \quad (4.22)$$

und

$$H(a) = \frac{\sigma_0}{r_1 w_s} \int_a^b dr \frac{(w(r) - w_c) \Theta(r - r_c) \rho(r)}{\sigma(w(r)) r^2} \quad (4.23)$$

sowie dem Parameter

$$j_{pc} = \frac{j_m}{n} + \frac{\mathcal{J}}{n} h(r_c) \quad (4.24)$$

erhält man für $j_p < j_{pc}$:

$$j_p = \frac{j_m}{n} + \frac{\mathcal{J}}{n} \frac{L}{L - z} h(r_z), \quad (4.25)$$

$$U = -\frac{L}{\sigma_0} \mathcal{J} \frac{j_p}{n j_p - j_m} H(a) \quad (4.26)$$

und für $j_p > j_{pc}$:

$$U = \frac{n j_{pc} - j_m}{n j_p - j_m} \frac{j_p}{j_{pc}} U_c - \frac{eL}{\sigma_r} \frac{n j_p}{n j_p - j_m} (j_p - j_{pc}). \quad (4.27)$$

Die Größe j_{pc} , definiert in Gl.(4.24), ist die *kritische Stromdichte*, bei welcher der anodenseitige Wassergehalt auf w_c , den kritischen Wassergehalt, abfällt. Wegen der üblicherweise sehr schlechten Restleitfähigkeit, d.h. $\sigma_r \ll \sigma_s$, wächst der Potentialabfall bei j_{pc} stark an. Im Fall verschwindender Restleitfähigkeit, d.h. $\sigma_r = 0$, wird j_{pc} zu einem wahren Grenzstrom. Wenn in diesem Fall auf der Anodenseite $w \leq w_c$ ist, kann kein Strom die Membran passieren. Ein größerer Wert von j_{pc} , und damit eine bessere Membran-Charakteristik im Brennstoffzellen-Betrieb, wird durch größere positive Werte von j_m , kleinere Werte von n und größere Werte des Parameters $\mathcal{J}$ erreicht. Ein größerer $\mathcal{J}$ -Wert ergibt sich wiederum durch größere Permeabilitäten und kleinere Viskositäten. Außerdem zeigen sich hier explizit die Auswirkungen der Membran-Dicke

L und der porösen Membran-Struktur, repräsentiert durch r_1 . Wie Gl.(4.20) zeigt, ermöglichen eine dünnere Membran und ein größeres erstes Moment der PSD einen besseren hydraulischen Rückfluß und damit eine bessere Membran-Charakteristik im PEFC-Betrieb. Da $h(r_c)$ eine monoton fallende Funktion ist, ist j_{pc} umso größer, je kleiner r_c , und damit w_c , ist. Das Modell reproduziert demnach die intuitiv richtigen Trends für die diskutierten Parameter.

Bei vorgegebenem j_p können die Profile von p_z^l und w_z durch Invertierung der Funktion h in Gl.(4.25), d.h.

$$r_z = h^{-1} \left(\frac{n j_p - j_m}{\mathcal{J}} \frac{L - z}{L} \right), \quad (4.28)$$

und Einsetzen in die Laplace-Gleichung, Gl.(4.2), sowie in die Isotherme $w_z = w(r_z)$ berechnet werden. Für den Fall, daß Gl.(4.22) nicht invertiert werden kann, kann eine parametrische Lösung mit

$$z = L \left(1 - \frac{\mathcal{J}}{n j_p - j_m} h(r_z) \right) \quad (4.29)$$

bestimmt werden. Auf die gleiche Weise können der hydraulische Druck p_a^l und der Wassergehalt w_a für $z = 0$ als Funktionen von j_p durch Auflösung von Gl.(4.25) und Invertierung von $h(a)$ berechnet werden.

Falls n bei w_c verschwindet, divergiert j_{pc} , $j_{pc} \rightarrow \infty$, d.h. es gibt keinen kritischen oder Grenzstrom. Ein allgemeines Merkmal der Lösung von Gl.(4.25) und (4.26) erkennt man, wenn man die Flüsse j_p und j_m auf $\mathcal{J}$ skaliert. In der Darstellung

$$\frac{U}{\mathcal{J}} = \mathcal{F} \left(\frac{j_p}{\mathcal{J}} \right), \quad (4.30)$$

wird die Strom-Spannungs-Charakteristik unabhängig von $\mathcal{J}$. Dieses hebt die Bedeutung des Parameters $\mathcal{J}$ hervor. Da die Funktion $\mathcal{F}$ konvex ist, folgt aus Gl.(4.30), daß ein größerer Wert von $\mathcal{J}$ eine verbesserte Strom-Spannungs-Charakteristik ergibt.

Es wurde nunmehr ein Satz von Gleichungen aufgestellt, welcher für gegebene Funktionen $w(r)$, $n(w)$ und $\sigma(w)$ analytische oder numerische Lösungen zur Berechnung von Wassergehalts-Profilen und Strom-Spannungs-Kurven ergibt. In **Abschnitt 4.3** werden Approximationen und Parametrisierungen von $w(r)$, $n(w)$ und $\sigma(w)$ vorgestellt, anhand derer unterschiedliche Membraneigenschaften unter Betriebsbedingungen simuliert werden können. In **Abschnitt 4.2.5** werden Grenzfälle betrachtet, für die auch ohne Spezifikation dieser Funktionen analytische Ausdrücke angegeben werden können. Diese Fälle beinhalten zum einen das asymptotische Verhalten nahe j_{pc} , zum anderen die Asymptotik des Dehydrierungseffekts bei kleinen j_p .

4.2.5 Analytische Ausdrücke

Asymptotisches Verhalten nahe der kritischen Stromdichte

Für den Fall $\sigma_r = 0$ kann das singuläre Verhalten der Strom-Spannungs-Charakteristik bei Annäherung an j_{pc} durch Entwicklung der Funktionen $h(a)$ und $H(a)$ an der Stelle r_c berechnet werden. Es ergibt sich der folgende Ausdruck für die singulären Beiträge im Limes $j_p \rightarrow j_{pc}$:

$$U - U_c = \frac{L}{\sigma_0} \frac{1}{w'(r_c)} \frac{\sqrt{\mathcal{C}(r_c)}}{2} \frac{n j_{pc}}{n j_{pc} - j_m} \sqrt{j_{pc} - j_p}, \quad (4.31)$$

wobei die eingeführte Konstante

$$\mathcal{C}(r_c) = \frac{\mathcal{J}}{n} \frac{\rho(r_c) w'(r_c)}{w_s r_1 r_c^2} \quad (4.32)$$

nur Größen enthält, die an der Perkolationsgrenze nichtsingulär sind. Der differentielle Widerstand divergiert somit gemäß

$$\frac{dU}{dj_p} = -\frac{L}{\sigma_0} \frac{1}{w'(r_c)} \frac{\sqrt{\mathcal{C}(r_c)}}{2} \frac{n j_{pc}}{n j_{pc} - j_m} \frac{1}{\sqrt{j_{pc} - j_p}}. \quad (4.33)$$

Nahe der kritischen Stromdichte werden daher signifikante Abweichungen der Strom-Spannungs-Charakteristik von der optimalen Leistung einer gesättigten Membran erwartet.

Nichtohmsche Korrekturen

Bei kleinen Stromdichten können die führenden Beiträge zum Membran-Spannungsabfall durch eine Taylor-Entwicklung bei $j_p = 0$ berechnet werden. Da der Basisfall des Modells durch $j_m = 0$ für $j_p = 0$ definiert wurde, wird hier die asymptotische Entwicklung für $j_m = 0$ angegeben:

$$U = -\frac{L}{\sigma_s} j_p \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{n j_p}{\mathcal{J}} \left[-\frac{\sigma'(b)}{\sigma_s h'(b)} \right] + \frac{1}{6} \left(\frac{n j_p}{\mathcal{J}} \right)^2 \left[-\frac{\sigma''(b)}{\sigma_s h'(b)^2} + \frac{2\sigma'(b)^2}{\sigma_s^2 h'(b)^2} + \frac{\sigma'(b)^2 h''(b)}{\sigma_s h'(b)^3} \right] + \mathcal{O} \left[\left(\frac{n j_p}{\mathcal{J}} \right)^3 \right] \right\}. \quad (4.34)$$

Im Fall der Sättigung ist $b = r_{\max}$ zu setzen. Der Kontrollparameter in dieser Entwicklung ist $\mathcal{J}/n$. Solange $j_p \ll \mathcal{J}/n$ erfüllt ist, bleibt die Membran im gleichmäßig

gesättigten Zustand und ihre Leistung wird allein durch den Ohm'schen Term der Entwicklung mit der optimalen Leitfähigkeit σ_s bestimmt, unabhängig von der PSD und von j_m . Abweichungen vom Ohm'schen Verhalten, welche in den höheren Termen der Entwicklung enthalten sind, werden durch die Variation der kapillaren Isotherme auf der Anodenseite, d.h. durch $w(a)$, im Limes $a \rightarrow b$ bestimmt.

Für $a \rightarrow b$ wird $w(a)$ folgendermaßen parametrisiert,

$$w(a) = w_s - w_0(b - a)^\kappa, \quad (4.35)$$

wobei w_0 und κ zusätzlich einzuführende Parameter sind. Falls sich die Isotherme für $a \rightarrow b$ dem Sättigungswassergehalt w_s linear annähert, d.h. $\kappa = 1$, erhält man eine Korrektur erster Ordnung in Gl.(4.34),

$$U = -\frac{L}{\sigma_s} j_p \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{n j_p}{\mathcal{J}} \left[w_0 r_1 \frac{\sigma_0}{\sigma_s} \frac{w_s}{w_s - w_c} \frac{b^2}{\rho(b)} \right] + \dots \right\}. \quad (4.36)$$

Falls in Gl.(4.35) $\kappa > 1$ ist, verschwindet die Korrektur 1. Ordnung und die führenden Korrekturen zum Ohm'schen Regime sind von zweiter Ordnung in $n j_p / \mathcal{J}$. Das asymptotische Verhalten von $w(a)$ im Limes großer hydraulischer Radien kontrolliert demnach die Ordnung der nichtlinearen Korrekturen zum Ohm'schen Membran-Widerstand. Für realistische $w(r)$, welche sich dem Sättigungslimes flach annähern, sind infolgedessen nur kleine Korrekturen zu erwarten.

Die analytischen Ausdrücke, die in diesem Abschnitt präsentiert wurden, können zur Membran-Charakterisierung genutzt werden. Der Verlauf der Strom-Spannungskurven, d.h. die Ordnung der nichtohmschen Korrekturen, steht in Beziehung zu charakteristischen Eigenschaften der kapillaren Membran-Isotherme.

4.3 Parametrisierung der Membraneigenschaften

4.3.1 Porengrößen-Verteilungsfunktion

Zur Illustration wird der neuentwickelte Ansatz zur Berechnung des Wasserhaushalts in PEFC auf Modell-Membranen angewendet, welche die PSD von Nafion und ähnlichen PFSI-Membranen gut wiedergeben und eine Diskussion von Auswirkungen unterschiedlicher Membran-Morphologien erlauben. Eine populäre *Modell-PSD*, welche eine gute Beschreibung vieler experimenteller Daten von Ultrafiltrationsmembranen darstellt, ist die sogenannte *logarithmische Normalverteilung* [Bal97]:

$$\frac{dw(r)}{dr} = \frac{w_s}{\Lambda} \left[\exp \left\{ - \left(\frac{\log(r/r_m)}{\log s} \right)^2 \right\} - \frac{r}{r_{\max}} \exp \left\{ - \left(\frac{\log(r_{\max}/r_m)}{\log s} \right)^2 \right\} \right], \quad (4.37)$$

wobei der Normierungsfaktor Λ dafür sorgt, daß die kumulative PSD über alle Porengrößen den Sättigungswert w_s hat,

$$\Lambda = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} dr' \left[\exp \left\{ - \left(\frac{\log(r'/r_m)}{\log s} \right)^2 \right\} - \frac{r'}{r_{\max}} \exp \left\{ - \left(\frac{\log(r_{\max}/r_m)}{\log s} \right)^2 \right\} \right]. \quad (4.38)$$

Der Parameter r_m bestimmt die Lage des Maximums der PSD. Der Parameter $s(>0)$ ist ein Maß für die Breite der PSD, der jedoch nicht gleichzusetzen ist mit der Standardabweichung einer gewöhnlichen Normalverteilung. Der Membranwassergehalt erreicht die Sättigung bei dem maximalen Porenradius $r_{\max}$. Durch den zweiten, in Gl.(4.37) angefügten Term wird erreicht, daß die PSD bei $r_{\max}$ kontinuierlich gegen null geht. Üblicherweise wird in der Literatur $r_{\max} = \infty$ gesetzt. Für die hier untersuchten Membrantypen wird jedoch durch die Annahme eines endlichen $r_{\max}$ eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten erzielt. Die Annahme $r_{\max} = \infty$ ist gerechtfertigt, falls $r_{\max} \gg r_m s^{\pm 1}$ ($\pm$ für $s \gtrless 1$) gilt, d.h. falls die Ausdehnung der PSD schmal im Vergleich zu $r_{\max}$ ist und die Beiträge großer Poren zur Porosität und zu den Transporteigenschaften vernachlässigt werden können.

Das m -te Moment der PSD ist definiert durch:

$$\begin{aligned} F_m(r) &= \frac{w_s}{\Lambda} \int_0^r r'^m \frac{dw(r')}{dr'} dr' \\ &= \pm \frac{w_s}{\Lambda} \sqrt{\pi} r_m^{m+1} |\log s| \exp \left\{ \left(\frac{m+1}{2} |\log s| \right)^2 \right\} \times \\ &\quad \times \left\{ 1 \pm \operatorname{erf} \left(\frac{\log(r/r_m)}{|\log s|} - \frac{m+1}{2} |\log s| \right) \right\} \\ &\quad - \frac{w_s}{\Lambda(m+k+1)} \exp \left\{ - \left(\frac{\log(r_{\max}/r_m)}{|\log s|} \right)^2 \right\} \frac{r^{m+k+1}}{r_{\max}^k}, \end{aligned} \quad (4.39)$$

mit dem Vorzeichen $\pm$ für $s \gtrless 1$. Damit können insbesondere der mittlere quadratische Porenradius $F_2(r) = \rho(r)$ sowie das erste Moment $F_1(r_{\max}) = r_1$ der PSD berechnet werden. Die Fehlerfunktion „erf“ ist definiert durch

$$\operatorname{erf}(x) = \int_0^x \exp(-x'^2) dx'. \quad (4.40)$$

Die PSD $dw(r)/dr$ und die kumulative PSD $w(r)$ sind in Abb. 4.2 für die in Tab. 4.1 aufgeführten Parametersätze dargestellt. Der Vergleich mit experimentellen Porositätsdaten für Nafion 117 [Div98] in Abb. 4.2 zeigt, daß der Parametersatz mit $r_m = 1.0$ nm, $s = 0.15$ und $r_{\max} = 100$ nm die experimentellen Werte sehr gut reproduziert. Der steile Anstieg der PSD für $r < r_m$ zeugt davon, daß die Membran das Wasser wegen

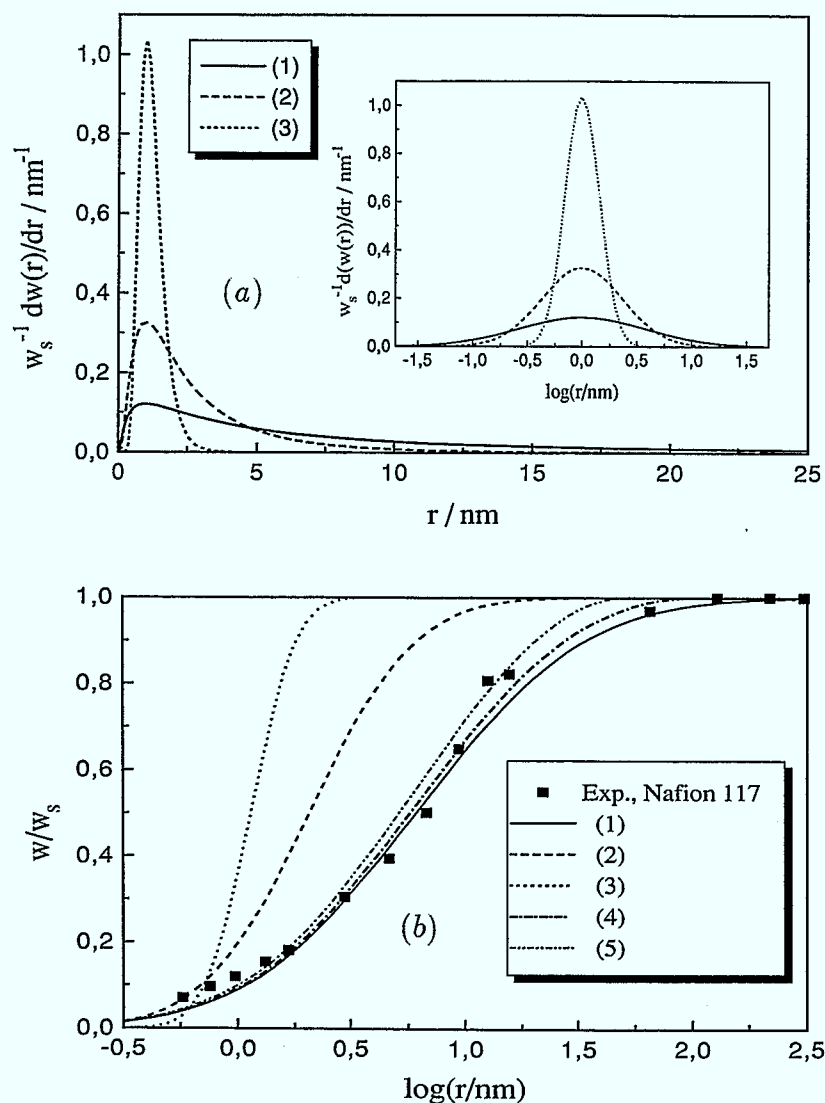


Abbildung 4.2: Porengrößen-Verteilung mikroporöser Membranen. Parametrisierung mit logarithmischer Normalverteilung. Korrespondierende Parameter zu den dargestellten Kurven sind in Tab. 4.1 aufgelistet. (a) Differentielle PSD, (b) kumulative PSD. Die in (b) dargestellten experimentellen Daten wurden mittels Standard-Porosimetrie an Nafion 117 bei 30°C gemessen [Div98].

Bez.	r_m/nm	s	$r_{\max}/\text{nm}$	r_1/nm	k_s^*/nm^2	r_c^*/nm	r_c^{**}/nm
(1)	1.0	0.15	∞	14.9	1.2×10^3	1.08	4.30
(2)	1.0	0.30	∞	3.0	1.6×10	0.69	1.66
(3)	1.0	0.60	∞	1.2	1.5	0.72	1.04
(4)	1.0	0.15	100	10.8	2.7×10^2	1.05	4.10
(5)	1.0	0.15	50	8.2	1.3×10^2	1.00	3.74

Tabelle 4.1: Parameter der PSD. (*) Größen bestimmt für $w_c = 0.1 w_s$, (**) Größen bestimmt für $w_c = 0.4 w_s$. $k_s = (1 - w_c/w_s)\rho(r_{\max})$ ist proportional zur Permeabilität der gesättigten Membran.

der hydrophilen Natur der Porenwände leicht aufnimmt. Andererseits besitzt die PSD eine breite Taille bei großen r , welche zu einem relativ großen ersten Moment der PSD, $r_1 \approx 11$ nm, führt. Dieser Effekt könnte einfach nur ein Indiz für die Existenz von Defekten sein; er könnte aber auch als makroskopische Manifestation des Verschmelzens kleiner Poren zu großen Poren innerhalb einer deformierbaren Polymermatrix interpretiert werden. Diese Erklärung für die breite PSD von Nafion ist mit den in **Abschnitt 2.2** getroffenen Aussagen über den Anschwellmechanismus konsistent.

4.3.2 Elektro-osmotischer Koeffizient

Experimentellen Daten zufolge [Zaw95] ist n über einen weiten w -Bereich zwischen dem kleinsten Wassergehalt der fast vollkommen dehydrierten Membran ($\lambda \approx 2$) und dem Sättigungs-Wassergehalt in einer Wasserdampf-Umgebung ($\lambda \approx 14$ -16) nahezu konstant. In der Literatur angegebene Werte für diesen Bereich schwanken zwischen $n = 1.0$ und $n = 1.4$ [Zaw95, Ott96, Ful89]. In flüssigem Wasser hat die Membran einen anderen Mechanismus der Wasseraufnahme, welcher zu einem um 50% größeren maximalen Wassergehalt führen kann ($\lambda \approx 22$). In diesem Fall ergeben sich größere Werte des elektro-osmotischen Koeffizienten. Für eine Membran mit $\lambda \approx 22$ findet man $n \approx 2.5$ (bei 30°C) [Zaw95]. Der Kontakt mit flüssigem Wasser beeinflusst die Membran-Mikrostruktur auf andere Weise als die kapillare Kondensation von Wasserdampf. Es ist jedoch im Moment nicht klar, ob n in dem Bereich zwischen $\lambda \approx 14$ und $\lambda \approx 22$ kontinuierlich variiert.

Hier werden im folgenden verschiedene Optionen für n untersucht:

- (1) Es werden verschiedene konstante Werte für n eingesetzt.

(2) Es wird eine w -Abhängigkeit von n in der Form

$$n(w_z) = n_1 + n_2 \left(\frac{w_z}{w_s} \right)^5 \quad (4.41)$$

zugelassen, vgl. Abb. 4.4(c).

Der *empirische* Exponent 5 in Gl.(4.41) wurde relativ willkürlich ausgewählt, da in dem Zwischenbereich $\lambda = 14-22$ keine experimentellen Daten existieren. Die einzige Anforderung an diesen Exponenten, die aus Experimenten folgt, ist, daß er groß sein sollte, damit n weiterhin über einen weiten Bereich konstant bleibt, $n(w_z) \approx n_1$. Der Anstieg auf $n_1 + n_2$ setzt mit dem hier gewählten Exponenten 5 erst nahe w_s ein. Die Berechnung der Strom-Spannungs-Charakteristik der Membran mit w_z -abhängigem n ist allerdings nur für den Fall $j_m = 0$ möglich.

4.4 Resultate und Diskussion

In diesem Abschnitt wird diskutiert, wie sich die porösen Membran-Eigenschaften auf das Verhalten der Membran unter PEFC-Betriebsbedingungen auswirken. Es wird zunächst ein w -unabhängiger elektro-osmotischer Koeffizient angenommen. Als Randbedingung wird der Wassergehalt auf der Kathodenseite mit dem Sättigungswert fixiert, $w_{z=L} = w_s$ ($r_{z=L} = b \equiv r_{\max}$), wobei $r_{\max} \gg r_c$ angenommen wird. Außerdem wird in diesem Abschnitt ausschließlich der Fall mit identischen Gasdrücken auf beiden Membranseiten betrachtet, d.h. $p_a^g = p_c^g$. Damit ist der Gasdruck innerhalb der gesamten Membran konstant. Der hydraulische Flüssigkeitsdruck auf der Kathodenseite ist durch $p_c^l = p_c^g - 2\gamma/r_{\max}$ festgelegt.

4.4.1 Effekte der PSD

Zunächst werden für $r_{\max} = \infty$ die Auswirkungen unterschiedlicher Parameter in der PSD diskutiert. In der in **Abschnitt 4.3.1** vorgestellten Parametrisierung können dazu die Parameter r_m und s variiert werden. Der Effekt unterschiedlicher Breiten der PSD ist in Abb. 4.2 mit $s = 0.15, 0.3, 0.6$ zu sehen, wobei die Breite mit zunehmendem s abnimmt. Die ersten Momente dieser Verteilungen sind respektive $r_1 = 14.9, 3.0, 1.2$ nm, vgl. Tab. 4.1. Die mit Gl.(4.25) und (4.26) berechneten, zu den verschiedenen s korrespondierenden Strom-Spannungskurven sind in Abb. 4.3 dargestellt. j_p und U wurden jeweils mit dem entsprechenden Parameter $\mathcal{J} \propto r_1$ skaliert. Alle weiteren benötigten Parameter in den hier benutzten Parametrisierungen von Leitfähigkeit, Gl.(4.14), und

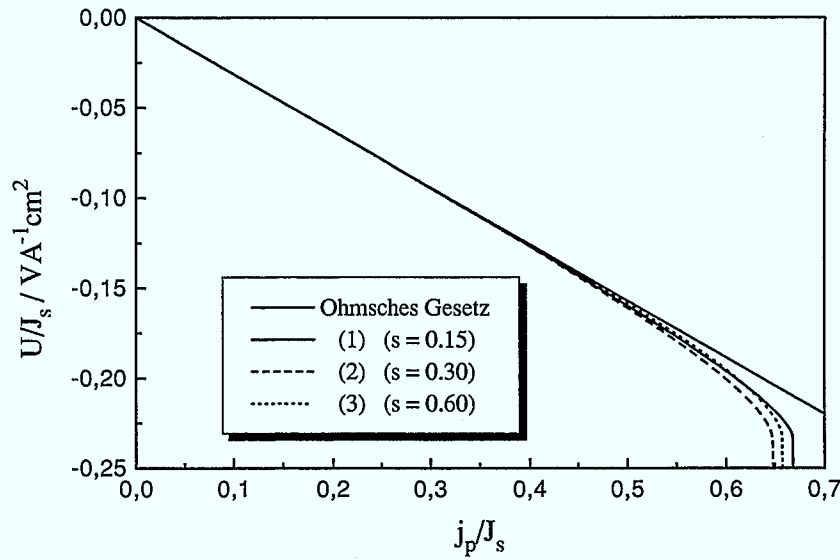


Abbildung 4.3: Effekt der Gestalt der PSD auf die Strom-Spannungsrelation. Korrespondierende PSD-Parameter sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Die übrigen benötigten Parameter stehen in Tab. 4.2. Stromdichten und Spannungen wurden in dieser Darstellung auf den jeweiligen Parameter $J_s \propto r_{1,s}$ skaliert, vgl. Tab. 4.1.

elektro-osmotischem Koeffizienten, vgl. **Abschnitt 4.3.2**, sowie die Membrandicke sind in Tab. 4.2 angegeben. Abschätzungen der übrigen Parameter, welche für die Berechnung von $\mathcal{J}$ benötigt werden (μ , c_w , w_s , γ), sind in **Abschnitt 4.4.5** bei der Diskussion der Relevanz des Membran-Dehydrierungseffekts für den PEFC-Wasserhaushalt aufgeführt.

$L/\mu\text{m}$	$\sigma_0^*/\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_r^*/\text{S cm}^{-1}$	$\sigma_s/\text{S cm}^{-1}$	n_1	n_2
200	0.07	0.0007	0.0637	1.2	1.3

Tabelle 4.2: Parameter für die Berechnung der Leistungs-Charakteristik unter PEFC-Betriebsbedingungen, die im folgenden durchgehend benutzt werden (* bedeutet: $w_c = 0.1 w_s$).

Als wichtigste Information enthüllen die Strom-Spannungskurven in Abb. 4.3 durch den Vergleich mit der Referenzkurve eines rein Ohm'schen Widerstands der gesättigten Membran, daß der Dehydrierungseffekt sich erst bei Stromdichten nahe der kritischen Stromdichte j_{pc} bemerkbar macht. Unterhalb von j_{pc} sind die nichtlinearen Korrekturen zur idealen Ohm'schen Leistungs-Charakteristik vernachlässigbar.

Wie bereits angegeben wurde, variieren die Werte von r_1 sehr stark mit s . Darüberhinaus findet man auch eine sehr starke Variation der Permeabilität der gesättigten Membran,

$$k_s = (8\xi^{-1}w_s^{-1})K(w_s) = \left(1 - \frac{w_c}{w_s}\right)\rho(r_{\max}),$$

für die verschiedenen PSD mit $s = 0.15, 0.3, 0.6$, vgl. Tab. 4.1. Angesichts dieses starken Effekts der PSD-Breite auf die Permeabilität ist es erstaunlich, daß sich dies in der Gestalt der Strom-Spannungskurven kaum widerspiegelt. In der auf das jeweilige $\mathcal{J}$ skalierten Darstellung macht sich die unterschiedliche PSD nur geringfügig bemerkbar. In der Tat findet man $j_{pc}/\mathcal{J} = 0.67, 0.65, 0.66$, d.h. die skalierte kritische Stromdichte ist praktisch unabhängig von der Form der PSD in der hier untersuchten Parametrisierung (mit $r_{\max} = \infty$).

Diese Erkenntnis, die hier für den Effekt der Breite der PSD anschaulich verifiziert wurde, läßt sich problemlos erweitern, wenn Verschiebungen des Maximums, d.h. von r_m , betrachtet werden. Wegen der Gestalt der PSD in Gl.(4.37) bedeutet eine Verschiebung von r_m lediglich eine Umskalierung von r . Diese schlägt sich in dem Wert von r_1 nieder, welcher proportional zu r_m variiert. Alle übrigen von der PSD abhängigen Eigenschaften bleiben unberührt. Der Nettoeffekt der PSD auf die Strom-Spannungs-Charakteristik ist infolgedessen in der Variation von $\mathcal{J}$ mit r_1 enthalten, vgl. Gl.(4.20).

Als Fazit dieses Abschnitts ist festzuhalten, daß der Parameter $\mathcal{J}$ die für die Strom-Spannungs-Charakteristik wesentliche Information über die PSD enthält. Dadurch wird $\mathcal{J}$ zum *Schlüsselparameter* des hier vorgestellten Modells. Die Bedeutung der PSD für die Strom-Spannungs-Charakteristik läßt sich daher weiter eingrenzen: r_1 ist das Hauptmerkmal der PSD. Ein großer Wert von r_1 , der durch die Verschiebung von r_m zu höheren Werten oder durch eine größere Breite der PSD erreicht werden kann, bewirkt wegen

$$j_{pc} \propto \mathcal{J} \propto r_1$$

eine größere kritische Stromdichte j_{pc} und damit insgesamt eine Verschiebung des Dehydratisierungseffekts zu größeren Stromdichten.

4.4.2 δ -Funktions-förmige PSD

In Abschnitt 4.4.1 wurde demonstriert, daß die PSD im wesentlichen durch den Parameter r_1 die Strom-Spannungs-Charakteristik bestimmt, während die Gestalt der PSD sich nur unwesentlich auswirkt (falls $r_{\max} = \infty$). Es ist daher sinnvoll, als stark vereinfachte Modell-PSD eine δ -förmige Verteilung zu betrachten, die definiert ist durch

$$\frac{dw(r)}{dr} = w_s \delta(r - r_1). \quad (4.42)$$

Somit ist

$$w(r) = w_s \Theta(r - r_1) \quad (4.43)$$

sowie

$$\rho(r) = r_1^2 \Theta(r - r_1). \quad (4.44)$$

Strom-Spannungskurven sowie p_z^1 - und w_z -Profile werden nach Integration von Gl.(4.22) und (4.23) aus

$$h(r_z) = \frac{w_s - w_c}{w_s} \left\{ \Theta(r_1 - r_z) + \frac{r_1}{r_z} \Theta(r_z - r_1) \right\} \quad (4.45)$$

und

$$H(a) = \frac{\sigma_0}{\sigma_s} \frac{w_s - w_c}{w_s} \left\{ \Theta(r_1 - a) + \frac{r_1}{a} \Theta(a - r_1) \right\} \quad (4.46)$$

bestimmt. Die kritische Stromdichte der Membran ist folglich

$$j_{pc} = \frac{j_m}{n} + \frac{\mathcal{J}}{n} \frac{w_s - w_c}{w_s}. \quad (4.47)$$

Für $j_p < j_{pc}$ ist die Membran vollständig mit Wasser gesättigt, d.h. $w_z = w_s$, während sie für $j_p > j_{pc}$ komplett dehydratisiert ist, d.h. $w_z = 0$. Das Druckprofil p_z^1 ist für $j_p < j_{pc}$ linear, d.h.

$$p_z^1 = p^g - \frac{2\gamma}{r_1} \frac{w_s - w_c}{w_s} \frac{n j_p - j_m}{\mathcal{J}} \frac{L - z}{L}. \quad (4.48)$$

Die Strom-Spannungsrelation der Membran ist für $j_p < j_{pc}$ gegeben durch

$$U = -\frac{L}{\sigma_s} j_p, \quad (4.49)$$

d.h. die ideale, rein Ohm'sche Leistungs-Charakteristik der gesättigten Membran, während für $j_p > j_{pc}$ weiterhin Gl.(4.27) gültig bleibt.

Mit Gl.(4.47) sind die Auswirkungen der Membran-Parameter auf das kritische Leistungsverhalten explizit bekannt. Zwar wurde diese Gleichung für eine stark idealisierte, delta-förmige Modell-PSD hergeleitet, jedoch kann man nach den Ausführungen in **Abschnitt 4.4.1** erwarten, daß die Resultate zumindest qualitativ das Verhalten der Membran gut beschreiben. Durch Gl.(4.47) wird nunmehr ausgedrückt, wie sich Perkolations- und Permeationseigenschaften der Membran, repräsentiert durch w_c , n und $\mathcal{J} \propto r_1$, auswirken.

4.4.3 Weitere Effekte in Strom-Spannungskurven

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen von w_c , $r_{\max}$, n sowie j_m auf die Strom-Spannungs-Charakteristik untersucht. Als PSD wird dabei die Modell-PSD aus **Abschnitt 4.3.1** mit dem für Nafion 117 geeigneten Parametersatz (4) in Tab. 4.1 benutzt. Alle Kurven werden wiederum in der auf $\mathcal{J}$ skalierten Form dargestellt, d.h. $U/\mathcal{J}$ wird als Funktion von $j_p/\mathcal{J}$ aufgetragen. Die Strom-Spannungskurven sind in Abb. 4.4 (a) bis (d) dargestellt.

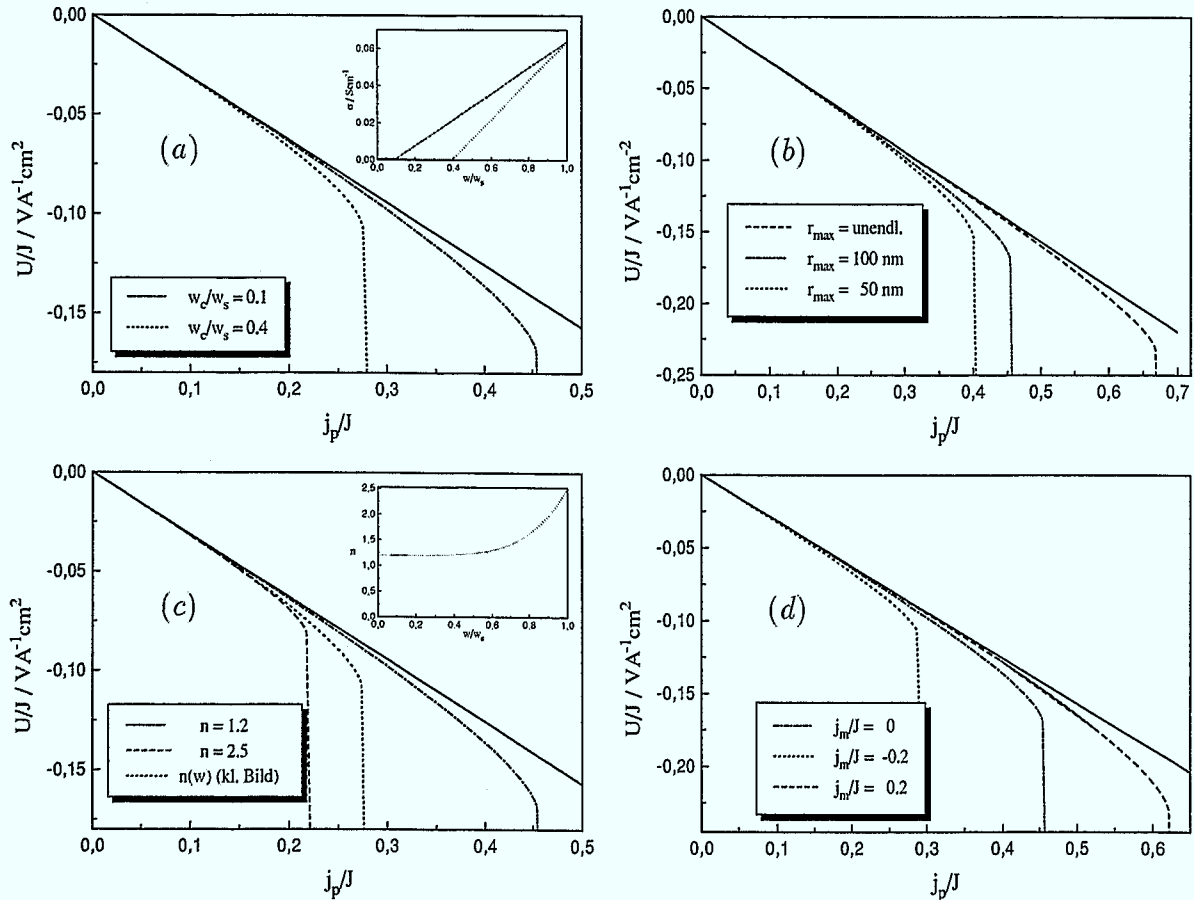


Abbildung 4.4: Weitere Effekte unterschiedlicher Membran-Parameter auf die Leistungs-Charakteristik, berechnet mit der PSD-Parametrisierung (4) aus Tab. 4.1. (a) Effekt der Perkolationschwelle w_c , (b) Effekt der maximalen Porengröße $r_{\max}$, (c) Effekt des elektroosmotischen Koeffizienten n , (d) Effekt des Netto-Wasserflusses j_m . Die Referenzparameter (der Kurve -----) sind: $w_c/w_s = 0.1$, $r_{\max} = 100 \text{ nm}$, $n = \text{const.} = 1.2$, $j_m = 0$. Zur Orientierung ist das optimale Ohm'sche Widerstandsverhalten eingezeichnet.

Abb. 4.4 (a) zeigt den Effekt der Leitfähigkeits- und Permeabilitäts-Abhängigkeit von w . Hier werden explizit die Auswirkungen unterschiedlicher w_c untersucht, welche im

Sinne der Diskussion in **Kapitel 4** zu Membranen mit guten bzw. schlechten Befeuchtungseigenschaften korrespondieren. Ein großer Wert von w_c , welcher nach **Kapitel 4** charakteristisch für eine Membran mit weicher Polymermatrix und schlechter Konnektivität des Porensystems ist, schlägt sich in einer schlechten Gesamtcharakteristik der Membran nieder. Selbst wenn zwei Membranen identische Sättigungs-Leitfähigkeiten σ_s haben sollten, ist diejenige mit größerem w_c wegen des kleineren j_{pc} für den PEFC-Betrieb schlechter geeignet. Die j_{pc} -Abhängigkeit von w_c wird approximativ durch Gl.(4.47) beschrieben.

In Abb. 4.4 (b) ist der Effekt von r_{max} dargestellt. Bei gleichen r_m und s besitzt eine Membran mit größerem r_{max} bessere Eigenschaften, da die Permeabilität im gesättigten Zustand durch die Existenz sehr großer Poren verbessert wird. Sowohl $j_{pc}/\mathcal{J}$ als auch $\mathcal{J}$ wachsen mit r_{max} an. Der Nettoeffekt unterschiedlicher r_{max} wirkt sich daher stark aus, falls die PSD nicht stark zentriert ist. Der quantitative Unterschied zwischen $r_{max} = 100$ nm und $r_{max} = \infty$ entspricht hier einem Faktor 2 in j_{pc} . Bei gleichem r_1 wird eine Membran mit stärker zentrierter PSD (r_m größer, s größer, vgl. **Abschnitt 4.3.1**) die bessere Leistungs-Charakteristik besitzen.

Abb. 4.4 (c) demonstriert den Effekt unterschiedlicher Approximationen für $n(w)$. Es werden zwei unterschiedliche konstante Parametrisierungen sowie die als kleines Bild dargestellte, durch Gl.(4.41) beschriebene Parametrisierung mit lokalem $n(w_z)$ benutzt. Ein kleineres n ergibt selbstverständlich ein größeres j_{pc} , wie aus Gl.(4.24) explizit hervorgeht. Falls n mit abnehmendem w kleiner wird (vgl. Gl.(4.41) in **Abschnitt 4.3.2**), wird der Dehydratisierungseffekt mit zunehmendem j_p verlangsamt.

Aus Gl.(4.24) geht explizit hervor, wie sich j_m auf die Strom-Spannungs-Charakteristik auswirkt. Dieser Effekt ist in Abb. 4.4 (d) veranschaulicht. Ein positiver Wert von j_m verbessert die Strom-Spannungs-Charakteristik. Je größer j_m ist, desto kleiner ist der hydraulische Fluß gegenüber dem elektro-osmotischen Fluß. Der Gradient in w ist folglich kleiner und die lokalen Leitfähigkeiten sind entsprechend größer. $j_m > 0$ bedeutet, daß Wasser an der Anode zu- und an der Kathode abgeführt wird. Hier wird also eine Möglichkeit aufgezeigt, wie durch einen extern kontrollierbaren Parameter, d.h. j_m , der Wasserhaushalt in der Membran reguliert werden kann. Eine weitere Regulierungsmöglichkeit wird in **Abschnitt 4.5.2** diskutiert werden, wenn endliche Gradienten im Gasdruck, d.h. $\Delta p^g \neq 0$, zugelassen werden.

4.4.4 Wassergehalts-Profile

Die Profile des Wassergehalts über der Membran werden durch Gl.(4.22), (4.25) und (4.28) oder (4.29) bestimmt. In Abb. 4.5 werden für die Modell-PSD (4) aus Tab. 4.1,

welche die experimentellen Daten für Nafion 117 [Div98] am besten reproduziert, vgl. Abb. 4.2, Profile von w_z bei verschiedenen $j_p/\mathcal{J}$ dargestellt. Offensichtlich ist der Was-

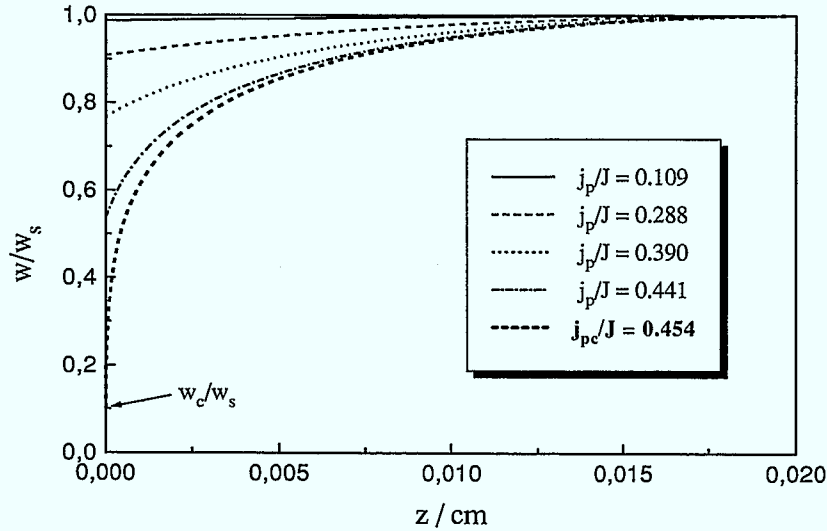


Abbildung 4.5: Stationäre Wassergehalts-Profile der Membran bei verschiedenen j_p für die Modell-PSD (4) aus Abb. 4.2 (Tab. 4.1) und die Referenzparameter aus Abb. 4.4.

serverlust der Membran für j_p , die nicht allzu nahe an j_{pc} herankommen, gering. Erst bei $j_p \gtrsim 0,8 j_{pc}$ tritt ein größerer Wasserverlust in der Nähe der Anode auf. Der größte Teil der Membran bleibt allerdings weiterhin in einem gut befeuchteten Zustand. Bei j_{pc} wird die Membran-Leistung dennoch dramatisch schlecht, da wegen der schlechten Restleitfähigkeit, $\sigma_r \ll \sigma_0 w_s$, die Potentialverluste in den trockenen Membran-Bereichen dramatisch anwachsen. Wenn $\sigma_r = 0$ ist, ist der Potentialverlauf bei j_{pc} strikt vertikal und j_{pc} ist ein *wahrer Grenzstrom*. Diese Abbildung demonstriert den stark lokalen Charakter des Dehydratisierungseffekts: Sogar bei der kritischen Stromdichte j_{pc} , bei welcher der Wassergehalt auf der Anodenseite den kritischen Wert w_c erreicht, fällt w nur in einem kleinen Bereich nahe der Anode ($z \approx 0$) auf Werte unterhalb $\sim (2/3) w_s$ ab. Die Membran-Dehydratisierung erzeugt daher eine ausgesprochen inhomogene Wasserverteilung. Mit weiter zunehmendem $j_p > j_{pc}$ dehnt sich die dehydrierte Region in Richtung zur Kathode aus.

In dem hier vorgestellten Modell wurden Anschwelleffekte der Membranabmessungen, insbesondere der Dicke L , nicht betrachtet. Diese scheinbare Nachlässigkeit erweist sich nun *a posteriori* als gerechtfertigt, da unterhalb j_{pc} tatsächlich nur ein kleiner Membranbereich vom Austrocknen betroffen ist, und somit nur geringfügige Auswirkungen auf die Gesamtdicke L der Membran erwartet werden können. Oberhalb von

j_{pc} wird der Membran-Spannungsabfall andererseits so groß, daß die Membran für den PEFC-Betrieb ohnehin ungeeignet ist.

4.4.5 Abschätzung für $\mathcal{J}$

Alle bisher präsentierten Strom-Spannungs-Kurven waren $\mathcal{J}$ -unabhängige Darstellungen der Form $U/\mathcal{J} = \mathcal{F}(j_p/\mathcal{J})$. $\mathcal{J}$ ist freilich, wie bereits in **Abschnitt 4.4.1** festgestellt wurde, zusammen mit n der Schlüsselparameter des vorgestellten Modells.

Durch $\mathcal{J}$ wird festgelegt, wie groß die kritische Stromdichte j_{pc} ist, bei welcher der Dehydrierungseffekt auf die gesamte Membran-Leistung durchschlägt. Ein großer Wert von $\mathcal{J}$, welcher natürlich wünschenswert wäre, ist gemäß Gl.(4.20) erreichbar mit großem γ , kleinem ξ , kleinem μ , großem w_s , großem r_1 und kleinem L . Der letztgenannte Parameter, die Membrandicke L , ist am einfachsten variierbar. Wie in **Abschnitt 4.4.1** demonstriert wurde, ist r_1 der wesentliche Parameter, durch den die Gestalt der PSD die Strom-Spannung-Charakteristik beeinflusst. Bezüglich der Auswirkungen der Viskosität des Wassers ist anzumerken, daß der hydrodynamische Anteil des elektroosmotischen Koeffizienten n ebenfalls invers proportional zu μ ist, vgl. Gl.(2.15). Der Nettoeffekt von μ auf j_{pc} gemäß Gl.(4.24) wird dadurch voraussichtlich abgeschwächt.

In den bisher vorgestellten Strom-Spannungskurven muß lediglich $\mathcal{J}$ spezifiziert werden, um von den skalierten Darstellungen der Form $U/\mathcal{J} = \mathcal{F}(j_p/\mathcal{J})$ in Abb. 4.3 und 4.4 zu dimensionsbehafteten Darstellungen zu gelangen. Eine *Abschätzung* bei $T = 30^\circ\text{C}$ mit $w_s \approx 0.4$ (Vol.% [Div98]), $\gamma \approx 0.05 \text{ J m}^{-2}$, $\mu \approx 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^{-1}$, $\xi \approx 1/3$, $c_w \approx 55 \text{ mol l}^{-1}$, $L = 0.02 \text{ cm}$ und $r_1 \approx 10 \text{ nm}$ (PSD (4) in Abb. 4.2) ergibt als Orientierung $\mathcal{J} \approx 5 \text{ A cm}^{-2}$.[‡] Mit dieser Abschätzung liegen die kritischen Stromdichten in Abb. 4.3 und 4.4 bei $j_{pc} \approx 2.5 \text{ A cm}^{-2}$. Für die beiden anderen Modell-PSD aus Abb. 4.2 mit $r_1 = 3, 1.2 \text{ nm}$ ergeben sich zugehörige kritische Werte $j_{pc} \approx 1, 0.4 \text{ A cm}^{-2}$. Dies hebt noch einmal die große Bedeutung von r_1 für den Membran-Wasserhaushalt hervor: Ein großes erstes Moment der PSD sorgt für günstige Bedingungen des Wasserhaushalts.

Die PSD für Nafion 117 scheint derart vorteilhaft beschaffen zu sein, daß Membran-Dehydrierung für den PEFC-Betrieb bis zu $\approx 2 \text{ A cm}^{-2}$ keine Relevanz hat. In Membranen, in denen kleinere Poren für den Transport wichtig sind, kann der Effekt jedoch,

[‡]Unsicherheiten dieser Abschätzung von der Ordnung eins entstehen durch die nicht genau bekannte Viskosität des Wassers in den Membranporen und durch mögliche Variationen der Vorfaktoren in der Parametrisierung der Permeabilität in Gl.(4.8) bei Annahme unterschiedlicher Modellvorstellungen [Sch74].

wie gezeigt, bei wesentlich kleineren Stromdichten auftreten, da $\mathcal{J}$ und damit j_{pc} proportional zu r_1 sind.

Nach den Resultaten in [Div98] variiert die PSD nur geringfügig mit der Temperatur im Bereich 30-80°C. w_s wird zu höheren Temperaturen hin um einen unbedeutenden Faktor kleiner. μ nimmt in diesem Intervall um einen Faktor 2-3 ab [Bir60]. $\mathcal{J}$ wird deshalb bei 80°C um einen entsprechenden Faktor 2-3 größer sein als bei 30°C. Falls der elektro-osmotische Effekt durch den hydrodynamischen Anteil, vgl. **Abschnitt 2.3**, bestimmt wird, zeigt n eine ähnliche Tendenz mit der T -Variation wie μ . In [Ren97] wird z.B. ein Anstieg von $n \approx 2$ (20°C) auf $n \approx 3.5$ (80°C) berichtet. Der Nettoeffekt der Temperaturerhöhung wird in diesem Fall einem Faktor 1.5-3 in j_{pc} entsprechen. Die T -Erhöhung wirkt sich demnach positiv auf die Transport- und Wasserhaushalts-Bedingungen in der Membran aus.

4.5 Effekt des Gasdrucks — Wassermanagement

Nachdem in den vorangehenden Abschnitten bereits wesentliche Eigenschaften des Modells untersucht wurden, werden in diesem und den folgenden Abschnitten weitere Aspekte diskutiert, welche Einblicke in das Verhalten der PEM unter PEFC-Betriebsbedingungen geben. In diesem Abschnitt wird dazu ein endlicher Gradient im Gasdruck zwischen den Membranseiten, d.h. $\Delta p^g \neq 0$, zugelassen. Es wird eine dimensionslose Größe $\Delta P = \Delta p^g / p_{\max}^c$ eingeführt, wobei $p_{\max}^c = 2\gamma / r_{\max}$ der Kapillardruck in den größten wassergefüllten Poren ist.[§]

Aus Gl.(4.7) wird mit $\Delta p^g \neq 0$:

$$j_m = n(w_z)j_p - Fc_w \frac{K(w_z)}{\mu} \left\{ -\frac{dp_z^c}{dz} + \frac{\Delta p^g}{L} \right\}. \quad (4.50)$$

Die Integralform dieser Gleichung lautet

$$L - z = \int_{r_z}^b dr \frac{2\gamma}{r^2} \frac{Fc_w \frac{K(w(r))}{\mu}}{n(w(r))j_p - j_m - Fc_w \frac{K(w(r))}{\mu} \frac{\Delta p^g}{L}}. \quad (4.51)$$

Die Migrationsgleichung, Gl.(4.13), zusammen mit

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{d\psi}{d(-p_z^c)} \left\{ \frac{dp_z^l}{dz} - \frac{\Delta p^g}{L} \right\} \quad (4.52)$$

[§] $p_{\max}^c \approx 10$ atm für $r_{\max} = 100$ nm.

und der Substitution von dp^l/dz aus Gl.(4.7), führt auf

$$U = -j_p \int_a^b dr \frac{2\gamma}{r^2} \frac{F c_w \frac{K(w(r))}{\mu}}{\sigma(w(r)) \left(n(w(r)) j_p - j_m - F c_w \frac{K(w(r))}{\mu} \frac{\Delta p^g}{L} \right)}. \quad (4.53)$$

Gl.(4.51) und (4.53) bestimmen nunmehr die Wassergehalts-Profile und Strom-Spannungskurven der Membran.

4.5.1 Gesättigte Membran

Die optimale Leistungs-Charakteristik wird unter Sättigungsbedingungen erzielt, d.h. mit

$$\frac{d(-p_z^c)}{dz} = 0, \quad \Delta p^g = \Delta p^l, \quad w_z = w_s \quad (4.54)$$

und

$$j_p \leq j_{ps} = \frac{j_m}{n} + \frac{F c_w}{n} \frac{K_s}{\mu} \frac{\Delta p^g}{L}. \quad (4.55)$$

Unter diesen Bedingungen ist der Potentialabfall gegeben durch:

$$U = -\frac{L}{\sigma_s} j_p \quad \text{für} \quad j_p < j_{ps}. \quad (4.56)$$

Die Membran wird also unter idealen Befeuchtungsbedingungen, und somit mit optimaler Ohm'scher Strom-Spannungs-Charakteristik, betrieben, falls mit ansteigendem j_p der Nettowasserfluß j_m oder der Gasdruck-Gradient Δp^g so reguliert werden, daß Gl.(4.55) erfüllt bleibt. Falls zum Beispiel $\Delta p^g = 0$ ist, sorgt ein großer Nettowasserfluß $j_m > 0$ für eine gute Strom-Spannungs-Charakteristik; für den optimalen Ohm'schen Betrieb gilt $j_m \geq n j_p$. Derartige Bedingungen wären jedoch andererseits sehr ungünstig für den Wasserhaushalt, da sich wegen der fehlenden Kompensation des elektro-osmotischen Flusses in der Kathode große Wassermengen ansammeln würden.

Eine andere Mode zur Regulierung der Befeuchtungsbedingungen, welche optimale Strom-Spannungs-Charakteristik und exzellenten Wasserhaushalt ($j_m = 0$) gewährleistet, kann durch

$$\Delta p^g = n \frac{\mu L}{F c_w K_s} j_p \quad (4.57)$$

arrangiert werden. Die Erzeugung eines externen Druckgradienten erfordert jedoch einen zusätzlichen Energieaufwand. Außerdem müssen die anliegenden Drücke mit den Stabilitätsbedingungen der Membran verträglich sein.

Das bei der ORR produzierte Wasser, $-1/2 j_p$, muß entweder durch den kathodischen oder den anodischen Gasverteiler abgeführt werden. Falls es durch den Anodenraum abgeleitet werden soll, muß es zunächst durch die Membran gepreßt werden. Optimale Betriebsbedingungen erfordern in diesem Fall

$$\Delta p^g = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\mu L}{F c_w K_s} j_p. \quad (4.58)$$

Eine numerische Abschätzung mit den Parametern aus **Abschnitt 4.4.5** ergibt

$$\frac{F c_w K_s}{\mu L} \approx 1.2 \frac{\text{A cm}^{-2}}{\text{atm}},$$

d.h. pro A cm^{-2} muß Δp^g um ca. 1 atm erhöht werden, um die Membran in ihrem optimal befeuchteten Zustand zu halten. Gemäß Tab. 4.1 wirkt sich die PSD hierbei sehr stark aus: Falls r_1 nur um einen Faktor 10 kleiner ist, wird die notwendige Druckvariation bereits um einen Faktor der Ordnung 10^3 größer!

Die optimale Betriebsmode ist vermutlich eine Kombination beider Effekte, $j_m > 0$ und $\Delta p^g > 0$, wobei deren Zusammenspiel gemäß Gl.(4.55) durch die Parameterkombination $F c_w K_s \mu^{-1} L^{-1}$ reguliert wird. Ein großer Wert dieses Produkts erleichtert die Wasserhaushaltskontrolle vermittelt $\Delta p^g > 0$, wohingegen bei einem kleinen Wert dieses Produkts j_m der bevorzugt zu variierende Parameter ist.

4.5.2 Dehydratisierungs-Effekte

Einsetzende Dehydratisierungseffekte werden durch die Ungleichung

$$j_p > j_{ps} \quad (4.59)$$

signalisiert. Die Stromdichte j_{ps} kann, wie gesehen, durch größere Δp^g zu höheren Werten verschoben werden. Der Effekt von Δp^g ist umso stärker, je größer K_s und je kleiner L ist. Eine dünnere Membran oder eine Membran mit größerer Permeabilität reagiert also empfindlicher auf einen Gasdruck-Gradienten.

Für eine quantitative Diskussion des Effekts von Δp^g wird eine einfache Parametrisierung mit $w_c = 0$, $n = 1.2$, $b = r_{\max} = 100 \text{ nm}$, $w(r) = w_s r^2 / (r^2 + r_0^2)$ (mit $r_0 = 6 \text{ nm}$) und $\sigma(w(r)) = \sigma_0 w(r) / w_s$ (keine Restleitfähigkeit) benutzt [Eik98/1]. Außerdem soll $j_m = 0$ sein. Für die Permeabilität werden zwei unterschiedliche Approximationen betrachtet: eine Approximation mit (A) $K \propto r$ und eine weitere mit (B) $K = \text{const.}$. Die zugehörigen analytischen Ausdrücke für die Strom-Spannungs-Relationen in diesen beiden Fällen werden in **Anhang A** angegeben. Approximation (A) entspricht

qualitativ dem in dieser Arbeit untersuchten Modell mit stark w -abhängiger Permeabilität, während Approximation (B) mit einem w -unabhängigen Transportkoeffizienten eher die in **Abschnitt 4.1.2** zitierten Arbeiten auf der Basis des Diffusionsmodells repräsentiert. Die Resultate für Wassergehalts-Profile und Strom-Spannungskurven mit diesen Approximationen werden in Abb. 4.6 und 4.7 dargestellt.

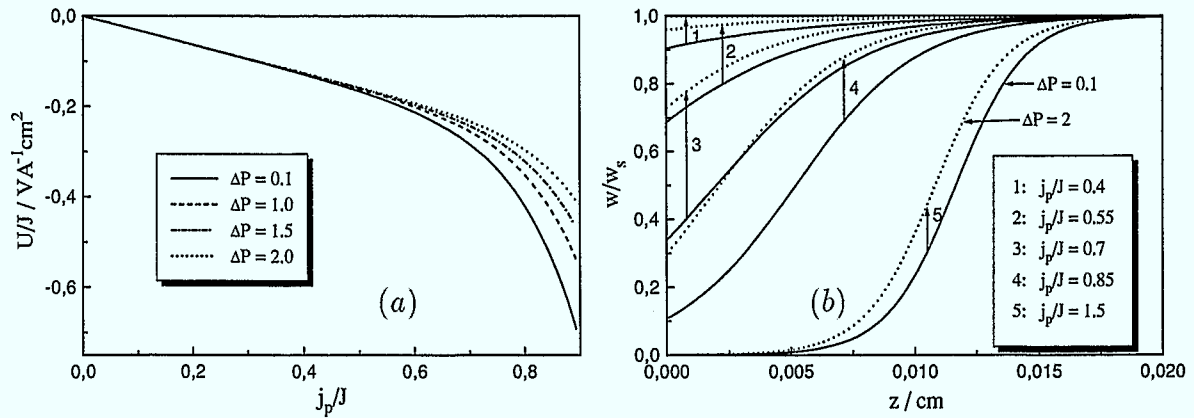


Abbildung 4.6: Strom-Spannungskurven (a) und Wassergehalts-Profile (b) unter Einwirkung eines Gasdruckgradienten für den Fall (A) mit Permeabilität $K \propto r$.

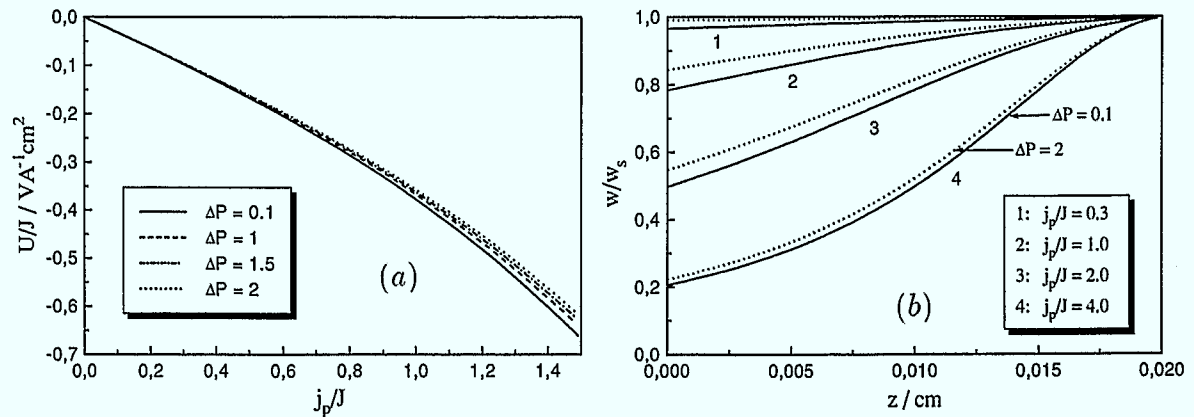


Abbildung 4.7: Strom-Spannungskurven (a) und Wassergehalts-Profile (b) unter Einwirkung eines Gasdruckgradienten für den Fall (B) mit konstanter Permeabilität.

Mit der Annahme einer w -unabhängigen Permeabilität, Fall (B) (Abb. 4.7), sind die Auswirkungen von Δp^s klein. Der Effekt ist größer, wenn die Permeabilität mit abnehmendem w ebenfalls abnimmt, wie für Fall (A) (Abb. 4.6). Da hier eine verschwindende Perkolationsgrenze $w_c = 0$ angenommen wurde, existiert keine kritische Stromdichte. Es gibt jedoch einen Knick in den Strom-Spannungskurven, welcher durch den Abfall

des anodenseitigen Wassergehalts auf Werte nahe null entsteht. In der Nähe dieses Knicks wirkt sich der Gasdruck-Gradient stark aus. Ein großer, positiver Wert von ΔP sorgt für bessere Befeuchtungsbedingungen in der Membran, wie der Vergleich der Wassergehalts-Profile bei $\Delta P = 0.1, 2$ demonstriert.

Im Vergleich mit Abb. 4.4 und 4.5 zeigt Abb. 4.6 den Effekt einer verschwindenden Perkolationsgrenze, d.h. $w_c = 0$: j_{pc} wird nach unendlich verschoben. Bei kleinen j_p sehen die Profile von w_z in Abb. 4.5 und Abb. 4.6 (b) noch ähnlich aus, wohingegen bei großen j_p die Unterschiede hervortreten. In Abb. 4.6 (b) fällt w_z in keinem Teil der Membran auf null ab. Eine endliche Leitfähigkeit durch die vernetzte, wasserführende Phase der gefüllten Poren wird daher stets aufrechterhalten.

Wie in diesem Abschnitt demonstriert wurde, kann die Membran durch Anlegen eines geeignet großen Gasdruck-Gradienten zwischen Kathode und Anode in einem gut befeuchteten Zustand gehalten werden. In der Praxis findet diese Methode in der Tat verbreitet Anwendung.

4.6 Konvektionsterm

In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen eines *Konvektionsterms* in der Gleichung für den Protonentransport diskutiert, vgl. Gl.(4.11). Dieser Term hat die Form $F\phi c_p v(w_z)$. Hier ist c_p die Protonenkonzentration in Membranporen und ϕ ist ein „Einfangkoeffizient“, welcher den Anteil der Protonen, die mit dem konvektiven Fluß driften, charakterisiert. Für ϕc_p können Werte in der Größenordnung der Protonenkonzentration im Zentrum der Porenvolumina erwartet werden, da der hydraulische Fluß dort maximal ist. $v(w_z)$ ist die Geschwindigkeit des hydraulischen Wasserflusses im Poreninneren. Die Protonen-Konvektion wird somit nicht mit dem resultierenden Wasserfluß j_m assoziiert, sondern allein mit dem hydraulischen Rückfluß. Der rückwirkende Einfluß des elektro-osmotischen Effekts auf den Protonentransport ist bereits in der Definition der Leitfähigkeit σ enthalten [Leh97]. Die erweiterte Protonentransport-Gleichung lautet demnach:

$$j_p = -\sigma(w_z) \frac{d\psi}{dz} + F\phi c_p v(w_z). \quad (4.60)$$

Zwischen dem hydraulischen Fluß ($j_m - nj_p$) und $v(w_z)$ besteht die folgende Relation:

$$\begin{aligned} j_m - nj_p &= -F c_w \frac{K(w_z)}{\mu} \frac{dp^l(w_z)}{dz} \\ &= \xi F c_w (w - w_c) v(w_z), \end{aligned} \quad (4.61)$$

wobei $w > w_c$ sein muß. Die Geschwindigkeit eines Fluids in einer zylindrischen Pore mit Radius $\sqrt{\rho}$ ist für Hagen-Poiseuille-Fluß gegeben durch

$$v(w_z) = -\frac{\rho(w_z)}{\mu} \frac{dp^l(w_z)}{dz} \quad (4.62)$$

Daher gilt

$$v(w_z) = \frac{1}{\xi F c_w} \frac{j_m - n j_p}{w - w_c} \quad (4.63)$$

und die Protonentransport-Gleichung nimmt folgende Form an:

$$j_p = -\sigma(w_z) \frac{d\psi}{dz} + \frac{\phi c_p}{\xi c_w} \frac{j_m - n j_p}{w - w_c}. \quad (4.64)$$

Für $j_p < j_{pc}$ ergibt sich mit der gleichen Substitution wie in **Abschnitt 4.5**, siehe Gl.(4.52), für den Potentialabfall über der Membran:

$$U = - \int_a^b dr \frac{2\gamma}{r^2} \frac{c_w \frac{K(w(r))}{\mu} \left(j_p + \frac{\phi c_p}{\xi c_w} \frac{n(w(r)) j_p - j_m}{w(r) - w_c} \right)}{\sigma(w(r)) \left(n(w(r)) j_p - j_m - c_w \frac{K(w(r))}{\mu} \frac{\Delta p^g}{L} \right)}. \quad (4.65)$$

In Analogie zu Gl.(4.53) kann dies auch in der Form

$$U = -j_p \int_a^b dr \frac{2\gamma}{r^2} \frac{c_w \frac{K(w(r))}{\mu}}{\sigma^*(w(r)) \left(n(w(r)) j_p - j_m - c_w \frac{K(w(r))}{\mu} \frac{\Delta p^g}{L} \right)} \quad (4.66)$$

geschrieben werden, wobei als effektive Leitfähigkeit

$$\sigma^*(w(r)) = \frac{\sigma(w(r))(w(r) - w_c)}{w(r) - w_c + \frac{\phi c_p}{\xi c_w} \frac{n(w(r)) j_p - j_m}{j_p}} \quad (4.67)$$

definiert wurde. Für $\phi = 0$ gilt $\sigma^*(w) = \sigma(w)$ und der Konvektionseffekt verschwindet.

Bei hohen w ist die Korrektur durch Konvektion klein, da $\phi c_p \ll \xi c_w$. Falls jedoch in den dehydratisierten Teilen der Membran w auf Werte nahe an w_c abfällt, d.h. für j_p nahe j_{pc} , tritt ein neuer qualitativer Effekt auf: Trotz der eigentlich endlichen Restleitfähigkeit $\sigma(w_c) = \sigma_r$ verschwindet $\sigma^*(w)$ bei $w = w_c$. Bei Berücksichtigung des Konvektionsterms wird j_{pc} deshalb immer ein wahrer Grenzstrom sein. Zur Aufrechterhaltung des hydraulischen Rückflusses (Flußbilanz), wächst $v(w)$ invers proportional

zu $(w - w_c)$ an.[¶] Infolgedessen wird der effektive Widerstand gegenüber dem Protonen-transport im Limes $w \rightarrow w_c$ unendlich. $\sigma^*(w)$ ist in Abb. 4.8 bei $j_m = 0$ für verschiedene Werte von $\phi c_p / \xi c_w$ dargestellt.

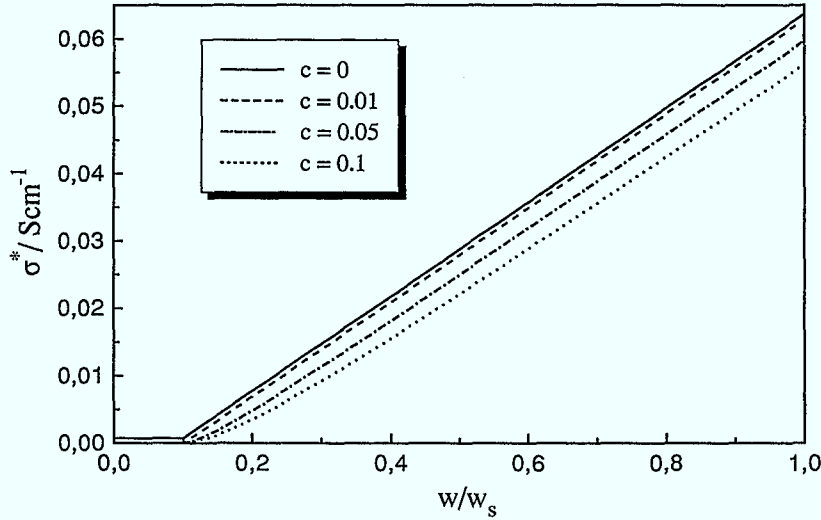


Abbildung 4.8: Effektive Membran-Leitfähigkeit σ^* unter Betriebsbedingungen bei Einbeziehung eines Konvektionsterms mit $j_m = 0$, $n = 1.2$, $\sigma_r = 0.0007 \text{ S cm}^{-1}$, $\sigma_0 = 0.07 \text{ S cm}^{-1}$ und $w_c = 0.1w_s$ für die in der Legende angegebenen Werte des Einfangkoeffizienten $c = \phi c_p / \xi c_w$.

Da der hydraulische Fluß dem elektro-osmotischen Fluß entgegengerichtet ist, stellt er einen zusätzlichen Widerstand für den Protonentransport dar. Die Einbeziehung des Konvektionsterms führt deshalb zu einer leichten Verschlechterung der Strom-Spannungs-Charakteristik, als Konsequenz der schlechteren effektiven Leitfähigkeit σ^* .

Mit den Abschätzungen $c_w = 50 \text{ mol l}^{-1}$ und $c_p \ll 1 \text{ mol l}^{-1}$ (in der Porenmitte) ist jedoch aus Abb. 4.8 erkennbar, daß mit einem Koeffizienten $\phi/\xi < 0.1$ der Effekt der Konvektion vernachlässigbar ist ($\phi c_p / \xi c_w \ll 1$).

4.7 Vergleich mit dem Diffusionsmodell

Die Grundannahme für das hier vorgestellte Modell hydraulischer Permeation war, daß der lokale Wassergehalt sich durch das Gleichgewicht kapillarer Kräfte in der porösen

[¶]Die Situation ist vergleichbar mit dem Fluß in einer sich verengenden Kapillare, entlang derer die Flußgeschwindigkeit bei abnehmendem Radius anwächst.

Membranstruktur einstellt. Im folgenden wird ein verallgemeinerter Ansatz betrachtet, in welchem Gradienten im chemischen Potential, in der Aktivität oder in der Konzentration des Wassers in der Membran als alternative treibende Kräfte für den Rückfluß zugelassen werden. Die Rolle der Permeabilität wird dabei von geeignet als Funktionen von w zu parametrisierenden effektiven Diffusionskoeffizienten übernommen.

Es existiert — formal — eine enge Analogie zwischen den verschiedenen Varianten des Modells. Die Erwartung ist jedoch, zumindest quantitative Unterschiede in den Resultaten zu finden, welche letztendlich eine Klärung der Frage, welcher Mechanismus tatsächlich für den Rückfluß verantwortlich ist, erlauben sollten.

In diesem Abschnitt werden die Transportgleichungen zunächst in verallgemeinerter Form aufgestellt, in welcher keiner der möglichen physikalischen Mechanismen bevorzugt wird. Die Randbedingungen sind die gleichen wie zuvor für das Modell hydraulischer Permeation. Anschließend werden verschiedene Parametrisierungen effektiver Transportkoeffizienten benutzt, um zu sehen, welche Merkmale der Membran-Leistungs-Charakteristik universell sind oder worin sich unterschiedliche Transportmechanismen manifestieren.

4.7.1 Grundgleichungen

Der dem elektro-osmotischen Fluß entgegengerichtete Wasserfluß wird durch einen Gradienten im hydraulischen Druck, in der Aktivität, im chemischen Potential, in der Konzentration oder durch eine Kombination dieser treibenden Kräfte verursacht. Jeder dieser Gradienten kann durch einen Gradienten in w ausgedrückt werden. In verallgemeinerter Form kann die Gleichung des Nettowasserflusses deshalb wie folgt dargestellt werden:

$$j_m = n(w_z)j_p - \frac{L}{w_s} \mathcal{J}^* D(w_z) \frac{dw_z}{dz}, \quad (4.68)$$

wobei $D(w_z)$ ein verallgemeinerter, dimensionsloser Diffusionskoeffizient ist. $\mathcal{J}^*$ ist eine Konstante. D enthält alle Faktoren, welche den w_z -abhängigen Rückfluß regulieren. Unter anderem kann D auch einen Faktor enthalten, der die Veränderung der Membranabmessungen mit abnehmendem w beschreibt. Der Weg, wie dieses Abschwollen der Membran berücksichtigt werden kann, wird z.B. in [Spr91/2] beschrieben.

Der Potentialabfall über der Membran ist durch die Migrationsgleichung

$$j_p = -\sigma(w_z) \frac{d\psi(z)}{dz} = -\frac{\sigma(w_z)}{L\mathcal{J}^*} \frac{n(w_z)j_p - j_m}{D(w_z)} \frac{d\psi}{dw_z} \quad (4.69)$$

gegeben, wobei Gl.(4.68) benutzt wurde. Alle physikalischen Effekte, welche von der porösen Membranstruktur und der Wasserstruktur bestimmt werden, sind in den Transportkoeffizienten D , n und σ enthalten. Formal sieht das hier eingeführte verallgemeinerte Modell wie ein Diffusionsmodell für die Interdiffusion von Wasseranteilen w in der Polymermatrix aus.

Die allgemeine Lösung des Diffusionsmodells wird in **Anhang B** angegeben. Hier wird nur die Lösung für den Spezialfall mit w -unabhängigem n angegeben, welche für $j_p < j_{pc}$ durch

$$\frac{L - z}{L} = \frac{\mathcal{J}^*}{n j_p - j_m} \int_{w_z}^{w_s} dw D(w), \quad (4.70)$$

$$U = -L \mathcal{J}^* \frac{j_p}{n j_p - j_m} \int_{w_a}^{w_s} dw \frac{D(w)}{\sigma(w)} \quad (4.71)$$

und für $j_p > j_{pc}$ durch Gl.(4.27) gegeben ist. Die kritische Stromdichte ist definiert durch

$$j_{pc} = \frac{j_m}{n} + \frac{\mathcal{J}^*}{n} \int_{w_c}^{w_s} dw D(w). \quad (4.72)$$

j_{pc} ist demgemäß proportional zur Fläche unter der $D(w)$ -Kurve in den Grenzen $w = w_c$ und $w = w_s$. Analytische Ausdrücke für die Strom-Spannungs-Charakteristik nahe j_{pc} und für die Korrekturen zum Ohm'schen Gesetz im Grenzfall der gesättigten Membran sind in **Anhang B** enthalten.

4.7.2 Diskussion des Modells

Das Modell hat eine sehr einfache Struktur. Die beiden Integrale in Gl.(4.70) und (4.71) bestimmen Wassergehalts-Profile und Strom-Spannungskurven. In früheren Ansätzen zur Berechnung der Transport-Eigenschaften von PEM wurde $D(w)$ als aktivitäts-abhängiger Diffusionskoeffizient interpretiert [Spr91/2]. Im Kontrast zu diesen Diffusionstyp-Modellen (Index d) ist in dieser Arbeit die hydraulische Permeabilität der effektive Transport-Koeffizient (Index h). Auf die Form einer effektiven Diffusionskonstanten transformiert wird der Transport-Koeffizient des Modells hydraulischer Permeation zu

$$D_h(w) = \frac{1}{r_1} \frac{(w - w_c) \rho(r)}{r^2} \left(\frac{dw}{dr} \right)^{-1}, \quad (4.73)$$

wobei die Definition von $\mathcal{J}$ aus Gl.(4.20) benutzt wurde. Auch eine Superposition beider Mechanismen mit einem resultierenden Transport-Koeffizienten

$$\mathcal{J}^* D = \mathcal{J}_d D_d + \mathcal{J}_h D_h \quad (4.74)$$

kann für den Gegenfluß von Wasser in der Membran verantwortlich sein.

Der Beitrag durch hydraulische Permeation divergiert wegen des Faktors $(dw/dr)^{-1}$ im Sättigungslimes $w \rightarrow w_s$, vgl. Abb. 4.9. Dies ist kein Artefakt der Theorie. Die Begründung dieses Effektes liegt vielmehr in der Formulierung des Problems in diesem Kapitel als verallgemeinertem Transportproblem mit einem w -Gradienten als treibender Kraft. Ein endlicher Fluß durch hydraulische Permeation kann jedoch auch dann existieren, wenn es keinen w -Gradienten gibt, d.h. wenn $dw/dz = 0$ ist. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn $D(w)$ für $w \rightarrow w_s$ divergiert.

Die Formulierung des Transport-Problems mit einem w -Gradienten ist, jedenfalls für eine gesättigte Membran, nicht angemessen, da die eigentliche treibende Kraft ein Gradient im hydraulischen Druck ist. Dieses Phänomen ist in der relevanten Literatur über PEM niemals ausführlich diskutiert worden, obwohl es für deren Transport-Eigenschaften eine nicht unerhebliche Rolle spielt. Zumindest in der gesättigten Membran sollte der dominierende Mechanismus hydraulische Permeation sein. Möglicherweise werden mit voranschreitender Dehydrierung beide Beiträge, Diffusion und hydraulische Permeation, von gleicher Bedeutung.

Die Taylor-Entwicklung in **Anhang B** könnte ein Kriterium für die qualitative Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen anhand von Strom-Spannungskurven bereitstellen: Die Korrektur erster Ordnung zum Ohm'schen Gesetz der gesättigten Membran verschwindet, falls es einen Beitrag durch hydraulische Permeation gibt. Dafür ist die Divergenz von D im Nenner des zweiten Terms von Gl.(B.5) verantwortlich. Falls eine Korrektur erster Ordnung zum rein Ohm'schen Verhalten existiert, ist der Membranwassergehalt entweder nicht gesättigt oder der Gegenfluß ist allein von diffusivem Charakter, d.h. er kann nicht ohne einen Gradienten in w aufgebaut werden. Damit eine Entscheidung zwischen Diffusion und hydraulischer Permeation getroffen werden kann, müssen Auftragungen von U/j_p über j_p angeschaut werden, um zu überprüfen, ob eine Korrektur erster Ordnung zum Ohm'schen Gesetz existiert. Falls die Antwort *ja* ist, ist der dominierende Beitrag zum Gegenfluß diffusiv. Ist die Antwort *nein*, so ist hydraulische Permeation der dominierende Mechanismus. Wenn also direkte experimentelle Daten für die Strom-Spannungs-Abhängigkeit der Membran verfügbar sind, könnte dieses Kriterium sehr instruktiv sein.

4.7.3 Hydraulische Permeation vs. Diffusion

Die beiden unterschiedlichen Parametrisierungen, welche in diesem Abschnitt für $D(w)$ betrachtet werden, sind diejenige des Diffusionstyp-Modells, d.h. D_d , welche von Springer et al. in [Spr91/2] benutzt wurde, und die in dieser Arbeit vorgeschlagene Para-

metrisierung des Modells hydraulischer Permeation, d.h. D_h aus Gl.(4.73). Die beiden effektiven Diffusionskonstanten sind in Abb. 4.9 dargestellt. Zur übersichtlicheren Dar-

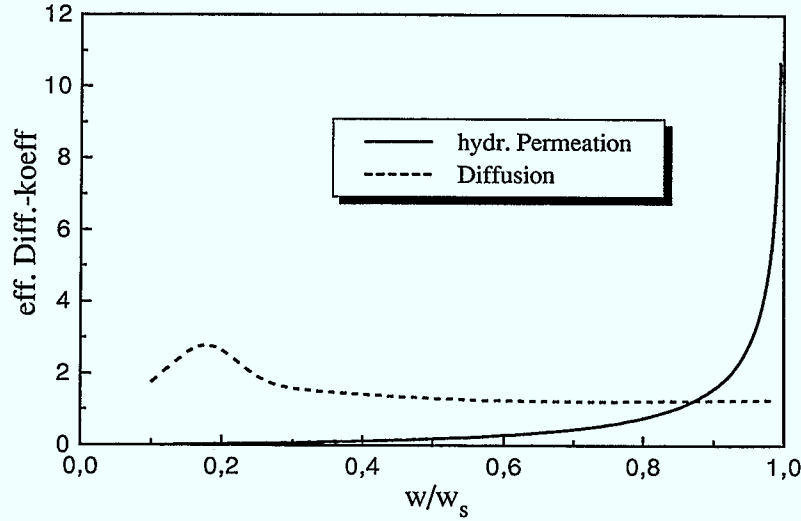


Abbildung 4.9: Parametrisierung der effektiven Diffusionskonstanten im Modell hydraulischer Permeation (hier: PSD (4) aus Abb. 4.2, $w_c = 0.1 w_s$) und im Diffusionsmodell (z. B. Springer et al. [Spr91/2] und ähnliche Untersuchungen, siehe Abschnitt 4.1.2). Absolute Werte wurden derart angepaßt, daß sich mit beiden Parametrisierungen gleiche Werte für $j_{pc}/\mathcal{J}$ ergeben.

stellung wurden D_d und D_h so skaliert, daß sie identische $j_{pc}/\mathcal{J}_{d/h}$ ergeben. $\mathcal{J}_{d/h}$ sind wie in Abschnitt 4.4 Skalierungsparameter, welche mit realistischen Parametern für bestimmte Membranen angepaßt werden können.

In den unterschiedlichen Modellen berechnete Strom-Spannungskurven, dargestellt in Abb. 4.10 (a), sehen sehr verschieden voneinander aus. Während im Modell hydraulischer Permeation die Leistungseigenschaften bis knapp unterhalb von j_{pc} nur geringfügig vom Optimum der gesättigten Membran abweichen, treten im Diffusionsmodell beträchtliche Abweichungen vom Ohm'schen Gesetz bereits weit unterhalb von j_{pc} auf. Wie aus dem Vergleich der Wassergehalts-Profile des Diffusionsmodells in Abb. 4.10 (b) mit denjenigen des Modells hydraulischer Permeation in Abb. 4.5 hervorgeht, ist der Dehydrierungseffekt im Diffusionsmodell bereits bei kleinen $j_p/\mathcal{J}$ viel stärker. Größere Bereiche der Membran sind außerdem von diesem Effekt betroffen.

Zu den in Abb. 4.9 dargestellten $D_d(w)$ und $D_h(w)$ passende realistische Parameter $\mathcal{J}_d$ und $\mathcal{J}_h$ haben für Nafion 117 die Werte $\mathcal{J}_d \sim 0.3 \text{ A cm}^{-2}$ (30°C), $\mathcal{J}_d \sim 1.0 \text{ A cm}^{-2}$ (80°C), berechnet mit Parametern aus [Spr91/2], und $\mathcal{J}_h \sim 5\text{-}10 \text{ A cm}^{-2}$. Mit Diffusion als dominierendem Mechanismus würde man also kritische Stromdichten im Bereich

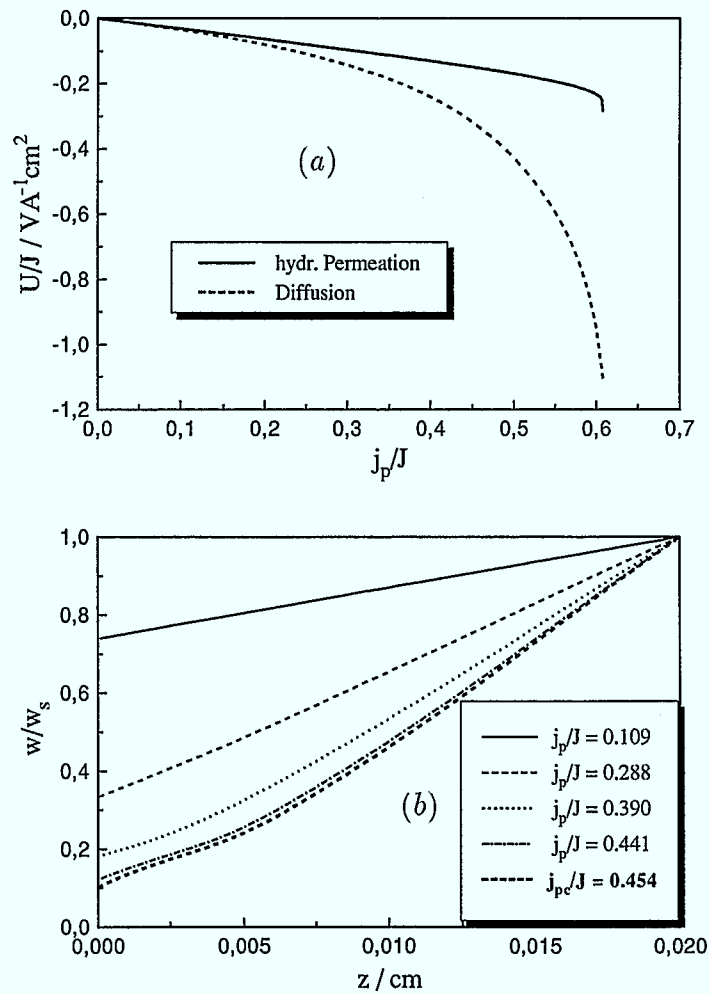


Abbildung 4.10: Modell hydraulischer Permeation und Diffusionsmodell im Vergleich. (a) Strom-Spannungskurven beider Modelle, (b) Wassergehalts-Profile im Diffusionsmodell, zum Vergleich siehe Abb. 4.5 für das Modell hydraulischer Permeation.

$j_{pc} \sim 0.5 \text{ A cm}^{-2}$ erwarten, gegenüber $j_{pc} \sim 2\text{-}5 \text{ A cm}^{-2}$ bei Dominanz hydraulischer Permeation.

4.7.4 Membran-Widerstand

Gemäß den Ausführungen des vorherigen Abschnitts sollte es möglich sein, anhand von Wassergehalts-Profilen und Strom-Spannungskurven zwischen den verschiedenen Mechanismen des Wassertransports zu unterscheiden und den relevanten Mechanismus

zu identifizieren. In Abb. 4.11 wird der Membran-Widerstand,

$$\mathcal{R} = \int_0^L \frac{dz}{\sigma(w_z)} \quad (4.75)$$

dargestellt. Im Diffusionsmodell und im Modell hydraulischer Permeation berechnete

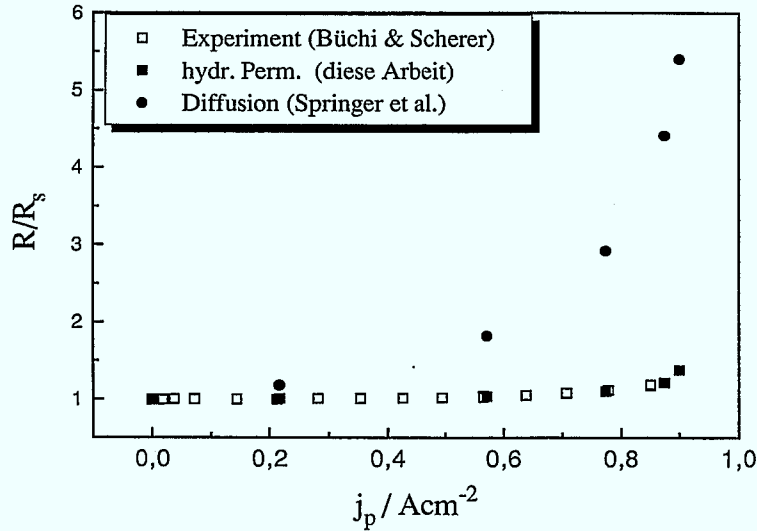


Abbildung 4.11: Differentieller Membran-Widerstand in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle als Funktion der Protonen-Stromdichte. Experimentelle Resultate, normiert auf den temperaturabhängigen Widerstand $\mathcal{R}_s$ der gesättigten Membran, wurden aus [Sch90] übernommen ($\mathcal{R}_s = 171.5 \, \Omega \, \text{cm}^2$ bei $70 \, ^\circ\text{C}$, $\mathcal{R}_s = 186.8 \, \Omega \, \text{cm}^2$ bei $60 \, ^\circ\text{C}$). Diese Daten werden mit Resultaten der beiden Modelle verglichen. Die Daten für das Diffusionsmodell wurden aus [Spr91/2] (Springer et al.) entnommen.

Werte werden mit experimentellen Daten für in-situ Widerstandsmessungen an Nafion 117 in PEFC verglichen [Sch90]. Die Widerstände in dieser Darstellung wurden auf den Widerstand $\mathcal{R}_s$ der gesättigten Membran bei verschiedenen Temperaturen normiert. Ein signifikanter Anstieg des Membran-Widerstands in den experimentellen Daten wird erst für Stromdichten in der Nähe des kritischen Wertes beobachtet, für welchen in Abb. 4.11 $j_{pc} = 0.9 \, \text{A cm}^{-2}$ benutzt wurde, um die beste Annäherung zwischen experimentellen und theoretischen Daten zu erzielen. Die Resultate des Modells hydraulischer Permeation befinden sich offenbar in exzellenter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Im Diffusionsmodell hingegen wird ein im Vergleich mit experimentellen Daten viel zu großer Dehydratisierungseffekt vorhergesagt. Die nunmehr experimentell untermauerte Unzulänglichkeit des Diffusionsmodells liegt darin begründet, daß dieses Modell die treibende Kraft des Wasser-Rückflusses im Sättigungslimes stark unterschätzt.

Die vermutlich realistischste Variante ist eine Überlagerung von Diffusion und hydraulischer Permeation. Letztere dominiert den Wasserrücktransport bei großen w , d.h. nahe w_s , indessen bei geringen w Diffusion als relevanter Mechanismus dominiert. Insgesamt wird der Dehydratisierungseffekt durch diese Überlagerung weniger dramatisch aussehen als bei alleiniger Betrachtung einer der Modellvarianten.

4.8 Fazit

Zum Abschluß dieses Kapitels werden noch einmal die wichtigsten Faktoren und Trends zusammengefaßt, welche das Leistungsverhalten der Membran unter Betriebsbedingungen in PEFC beeinflussen.

Lokale Wasserverteilung. Während des Brennstoffzellenbetriebs stellt sich in der Membran eine lokale, stark inhomogene Wasserverteilung ein. Wasserverluste treten vor allem im Anodenbereich auf, während die meisten Membranbereiche in einem nahezu optimal befeuchteten Zustand bleiben. Die Vorhersage dieser Wasserverteilung, die stark von den Vorhersagen älterer Modellberechnungen abweicht [Spr91/2], wurde kürzlich durch Büchi et al. [Bue97] experimentell bestätigt.^{||}

Kritische Stromdichte. Das auffälligste Merkmal in den hier berechneten Strom-Spannungskurven ist die kritische Stromdichte j_{pc} , welche wegen des Abfalls des anodenseitigen Membran-Wassergehalts auf w_c und des dadurch stark zunehmenden Membran-Widerstands auftritt. Im Modell berechnete kritische Stromdichten liegen im Bereich $1\text{--}10\text{ A cm}^{-2}$, somit durchaus im Bereich, in welchem PEFC betrieben werden. Der wichtige, für die porösen Eigenschaften einer Membran charakteristische Parameter ist $\mathcal{J}$. Es gilt:

$$j_{pc} - \frac{j_m}{n} \propto \frac{\mathcal{J}}{n}. \quad (4.76)$$

Die PSD beeinflusst die Transporteigenschaften im wesentlichen durch das erste Moment r_1 . Diese Abhängigkeit ist explizit in der Definition von $\mathcal{J}$ enthalten, infolge von $\mathcal{J} \propto r_1$. Dieses Resultat wird durch experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Typen von Membranen (Nafion und verwandten PFSI) bestätigt [Wak95], denen zufolge die Leistungs-Charakteristik umso besser ist, je höher der

^{||}Diese Messungen wurden durchgeführt an eindimensionalen PEFC mit der Strompuls-methode. Für speziell präparierte extra-dicke Membranen wurden lokal gemessene in-situ Widerstandsdaten mit ex-situ Widerstandswerten von Membranen mit bekannten w korreliert. Dadurch konnten die Wasserverteilungen bestimmt werden.

Sättigungswassergehalt w_s und je kleiner das EW ist, d.h. je größer die mittleren Porenradien sind. In [Bue97] wurde die Relation zwischen EW und Dehydrierungseffekt durch in-situ Widerstandsmessungen an Nafion 105 und Nafion 115 untersucht. Bei dem kleineren EW von Nafion 105, d.h. bei größeren mittleren Porenradien, ist bei $j_p < 1 \text{ A cm}^{-2}$ kein Dehydratisierungseffekt erkennbar, wohingegen er in Nafion 115 bereits offensichtlich ist. Wichtig ist außerdem die Proportionalität zu n^{-1} : Falls n stark genug unterdrückt werden kann, treten alle hier diskutierten Probleme (Wasserhaushalt, Dehydratisierung) in den Hintergrund.

Nichtlineare Korrekturen. Nichtlineare Abweichungen in Strom-Spannungskurven werden nur nahe j_{pc} signifikant. Falls j_p unterhalb von und nicht nahe an j_{pc} liegt, wird die Leistungs-Charakteristik der Membran allein durch den Widerstand $\mathcal{R}_s = L/\sigma_s$ im gesättigten Zustand bestimmt. Oberhalb von j_{pc} steigt der Potentialabfall über der Membran steil an, da die Restleitfähigkeit σ_r der bis auf w_c dehydratisierten anodenseitigen Membran-Bereiche sehr schlecht ist. Für $\sigma_r = 0$ divergiert der differentielle Membran-Widerstand bei j_{pc} .

Membrandicke. Wegen Gl.(4.76) und $\mathcal{J} \propto L^{-1}$ wird durch die Verwendung einer dünneren Membran nicht nur der Ohm'sche Widerstand reduziert (vgl. Gl.(4.16), (4.26) oder (4.53)), sondern es wird zudem der Dehydratisierungseffekt und damit j_{pc} zu größeren Werten verschoben. Nichtohmsche Korrekturen sind demzufolge kleiner für eine dünne Membran.

Wasserhaushalts-Kontrolle. Beziehungen zwischen den theoretischen Resultaten des hier vorgestellten Modells und praktischen Methoden zur Kontrolle des Wasserhaushalts konnten mit Hilfe der kontrollierten Parameter j_m und Δp^g hergestellt werden. Verschiedene Möglichkeiten, wie die Membran bei variablem j_p unter optimaler Befeuchtung betrieben werden kann, wurden aufgezeigt: Falls $j_m \geq n j_p$ ist, verschwindet der hydraulische Rückfluß und es existiert kein w - oder p^l -Gradient. Es muß demnach auf der Anodenseite eine entsprechende Wassermenge zu- und auf der Kathodenseite wieder abgeführt werden, um die Membran im optimalen Befeuchtungszustand zu betreiben. Dabei kann jedoch auf der Kathodenseite ein Problem durch das Überfluten der porösen Elektrodenstruktur und dadurch erschwerten Massentransport entstehen, vgl. hierzu **Kapitel 5**. Eine alternative Möglichkeit zur Wasserhaushalts-Kontrolle besteht darin, einen externen Gasdruckgradienten $\Delta p^g > 0$ zwischen Kathode und Anode zu erzeugen. Dadurch kann der Dehydrierungseffekt ebenfalls zu größeren Werten verschoben werden. Diese Verschiebung ist proportional zu $\Delta p^g/L$, siehe dazu Gl.(4.50). Beide hier diskutierten Methoden können in beliebiger Weise kombiniert werden, um eine optimale Befeuchtung der Membran mit möglichst geringem Aufwand

zu gewährleisten. Für dünnere Membranen oder Membranen mit größerer Permeabilität ist die Wasserhaushalts-Kontrolle durch Δp^s effizienter als diejenige durch j_m und umgekehrt, vgl. Gl.(4.55).

Hydraulische Permeation vs. Diffusion. Die hier berechneten Eigenschaften im Modell hydraulischer Permeation wurden mit denen des weithin bekannten Diffusionsmodells verglichen. Der im ersteren gefundene Dehydrierungseffekt ist wesentlich schwächer als derjenige im Diffusionsmodell: j_{pc} liegt im Modell hydraulischer Permeation bei größeren Werten und unterhalb von j_{pc} wirkt sich die Dehydratisierung zudem nicht so stark aus, nichtohmsche Korrekturen sind kleiner. Experimentelle Daten für den Membran-Widerstand wurden im Modell hydraulischer Permeation besser reproduziert. Das Diffusionsmodell in der in [Spr91/2] dargestellten Form ergibt zu große Werte des Membran-Widerstands. Zumindest im Sättigungslimes ist hydraulische Permeation offenbar der dominierende Mechanismus. Bei niedrigen w sorgt vermutlich eine Überlagerung aus Diffusion und hydraulischer Permeation für den Wasserrücktransport.

Membran-Modell. Für Nafion und ähnliche Membranen ist anscheinend der hydraulisch getriebene Wasserfluß dominierend. Die Frage, welcher Mechanismus für einen bestimmten Membrantyp wichtiger ist, wird letztendlich durch die Membranstruktur und die Wechselwirkungen, durch die sie gebildet wird, bestimmt. Für einen Membrantyp mit stark ausgeprägter hydrophob|hydrophiler Phasenseparation und somit ausgeprägter poröser Struktur, wie z.B. Nafion, ist hydraulische Permeation der relevante Mechanismus. In einem Membrantyp mit größeren Anteilen von Wassermolekülen und Ionen, die in der Polymermatrix dispergiert sind, hat gewöhnliche Diffusion vermutlich eine größere Bedeutung.

Kapitel 5

Kathoden-Katalysatorschicht: Struktur versus Funktion

5.1 Einleitung

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden Phänomene in PEM untersucht, die durch die w -abhängigen physikalischen Eigenschaften hervorgerufen werden. Die Kontrolle des Membran-Wasserhaushalts stellt den erhaltenen Resultaten zufolge in der Nähe einer kritischen Stromdichte ein wichtiges Problem dar. In Membranen vom Nafion-Typ treten die Dehydratisierungseffekte jedoch vermutlich erst bei Stromdichten auf, die außerhalb des Betriebsbereichs für PEFC ($\sim 0.5\text{-}1.0 \text{ A cm}^{-2}$) liegen.

Die größten Beiträge zu Überspannungsverlusten in PEFC entstehen bei kleinen Stromdichten durch die sehr *schlechte Kinetik* der O_2 -Reduktion (ORR) infolge der geringen Betriebstemperaturen und durch *Transport-Beschränkungen* in der Kathoden-Katalysatorschicht. Ausreichende Reaktionsraten werden nur mit Pt als Katalysator erzielt. Aus Kostengründen sollte die Pt-Menge jedoch so gering wie möglich sein und die vorhandenen Katalysatorteilchen sollten optimal für den Ablauf der Elektrodenreaktion genutzt werden. Für die Optimierung der Katalysatorausnutzung bei zugleich bestmöglicher Leistungs-Charakteristik ist es mithin notwendig, den Zusammenhang zwischen strukturellen Eigenschaften der Elektrode und den auftretenden Spannungsverlusten zu verstehen.

Vier Bestandteile werden als wesentlich für eine effiziente Funktion angesehen: Eine *Kohle-Matrix* bildet das Gerüst der Struktur, welches für die elektronische Leitfähigkeit verantwortlich ist; ein Teil der Kohleteilchen dient als Träger für die *Pt-Teilchen*, welche

als Katalysatoren agieren; *Teflon* wird als Bindemittel zur Stabilisierung der Kohle-Matrix und zur Hydrophobisierung der Struktur benutzt; eingebettet in die Matrix ist ein Netzwerk aus *perfluoriertem, schwefelsaurem Ionomer* (PFSI), aufgesogen mit Wasser, welches für die Protonenleitfähigkeit verantwortlich ist.

5.1.1 Herstellungsverfahren und experimentelle Diagnostik

Eine Reihe verschiedener Verfahren wird benutzt, um Kathoden-Katalysatorschichten für PEFC herzustellen [Bol95, Esc95, Got97, Ral97, Uch95/1, Uch95/2]. Dabei werden *Zusammensetzung* (C-Gehalt, Pt-Gehalt, PFSI-Gehalt, PTFE-Gehalt), *Teilchengröße* (Porengrößenverteilungen), *Materialeigenschaften* (z. B. EW des PFSI), *Herstellungsbedingungen* (Sintern, Pressen, Aufbringen auf Membran oder auf Gasverteilerschicht) variiert. Das Hauptziel der Elektrodenentwicklung ist die Reduktion der Pt- und der PFSI-Anteile, welche wesentlich zu den Kosten der gesamten PEFC beitragen. Über beachtliche Fortschritte in diesem Bereich wurde in der Vergangenheit bereits berichtet [Got97, Ral97]. Eine enorme Reduzierung des Pt-Gehaltes von 4.0 mg cm^{-2} auf 0.1 mg cm^{-2} erwies sich zumindest im Labormaßstab als möglich.

Bei der frühesten Methode der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten wurde ein Gemisch aus Platinschwarz und PTFE hergestellt und als Film oder Emulsion direkt auf die Membran aufgebracht [Nie67]. Diese Methode erwies sich als sehr zuverlässig. Sie wurde Anfang der 60er Jahre für das Gemini-Raumfahrtprogramm bei General Electric entwickelt. Der Nachteil ist jedoch die schlechte Katalysatorausnutzung aufgrund der schlechten Zugänglichkeit vieler Pt-Plätze, entweder für Protonen oder für Sauerstoff. Für Anwendungen, für die Kostenüberlegungen eine entscheidende Rolle spielen, sind die dadurch erforderlichen hohen Katalysatorgehalte (4 mg Pt cm^{-2}) unakzeptabel.

Ein Durchbruch in der PEFC-Forschung wurde durch zwei wesentliche Verbesserungen erreicht, die von Raistrick beschrieben wurden [Rai86]: Ein größerer Dispersionsgrad von Pt wird innerhalb von *Gas-Diffusions-Elektroden* erzielt. Pt-Teilchen von ca. 2 nm Durchmesser sitzen auf Kohleteilchen. Durch die kleinere Teilchengröße des Pt wird ein größeres Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis, d.h. eine größere *Katalysatoroberfläche*, erzeugt. Aus den Pt/C-Agglomeraten und hydrophobem PTFE wird eine Mischung hergestellt. Die geringere Pt-Teilchengröße und die verbesserte Gasversorgung durch die kohlegestützte, hydrophobisierte Matrix ergeben jedoch noch keine wesentliche Verbesserung. Als entscheidende zusätzliche Modifikation wird die Schicht mit einer *PFSI-Lösung imprägniert*. Durch diesen Schritt wird auch die Protonenzufuhr zu den Pt-Plätzen gewährleistet.

Der wesentliche Punkt für die effiziente Funktion ist demnach die simultane Zugänglichkeit der Pt-Teilchen für Elektronen, Protonen und O_2 -Moleküle durch ein optimal ausgebildetes *Drei-Phasen-System* von Pt/C, PFSI und Gasporen. Auf diese Weise wird die Pt-Ausnutzung enorm verbessert und eine Reduzierung des Pt-Gehalts auf $0.4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ wird ermöglicht. Zur Unterdrückung von Protonentransport-Verlusten werden dünnere, kompaktere Schichten hergestellt. Das Problem besteht jedoch bei der Herstellung in der Imprägnierung der Pt/C//PTFE-Schicht mit PFSI, welche hinsichtlich der Reproduzierbarkeit zu wünschen übrig läßt. Ähnliche Verfahren wurden von Srinivasan, Ticianelli und Mitarbeitern mit einer Reihe erfolgreicher Modifikationen benutzt [Sri88, Tic88]. Bei Verfahren mit nachträglicher Imprägnierung der Schicht mit PFSI beträgt die Pt-Nutzung 10-20% [Ral97].

In einem weiter verbesserten Produktionsverfahren von Wilson et al. [Wil92/1, Wil92/2, Wil95] wird PFSI anstelle von PTFE als Binder benutzt. Pt/C wird mit PFSI gemischt und in einem Arbeitsschritt auf die Membran aufgetragen. Dies ermöglicht es, dünne Katalysatorschichten ($\sim 5\text{-}10 \text{ }\mu\text{m}$) mit geringen Pt-Gehalten ($\sim 0.1 \text{ mg Pt cm}^{-2}$) herzustellen, die sehr gute Leistungseigenschaften besitzen. Die Pt-Nutzung beträgt bei diesem Verfahren 40-50% [Ral97].

Das in dieser Arbeit untersuchte Modell basiert auf einem Herstellungsverfahren, welches von Uchida et al. [Uch95/2] beschrieben wurde. Eine Flemion[®] (PFSI)-Lösung mit 9 Gewichts-% Ethanol (von Asahi Glass Co., Ltd.) wird mit einem organischem Lösungsmittel (z.B. Butyl-Acetat) gemischt. In bestimmten Mischungen formieren sich die PFSI-Polymermoleküle zu Kolloiden. Dieser kolloidalen Lösung wird ein Gemisch aus Platinkohle (Pt/C) und hydrophobisiertem Kohlepulver (PTFE-C) zugefügt. Die PFSI-Ketten adsorbieren auf Agglomeraten der Kohleteilchen und bilden nach einer Ultraschall-Behandlung eine vernetzte Struktur. Die dadurch entstehende Paste wird anschließend auf Kohlepapier aufgebracht aus dem das Lösungsmittel durch Filtration extrahiert wird. Im letzten Schritt wird die Elektrode bei 130°C und 7.5 MPa für 1 min. auf die PFSI-Membran (Flemion von Asahi Glass mit EW 900) gepreßt. Dieses Verfahren eignet sich besonders als Grundlage für die theoretische Modellierung, da die Gehalte an PFSI, Pt/C und PTFE-C systematisch variiert werden können. Detaillierte Untersuchungen der morphologischen Eigenschaften in Relation zur Leistungscharakteristik bei variierender Zusammensetzung wurden von Uchida et al. durchgeführt.

Durch Messungen von *Porengrößenverteilungen*, z. B. mittels Quecksilber-Porosimetrie [Uch95/2], lassen sich die *Struktur* der Komposit-Kathode und deren Abhängigkeit von den Gehalten der verschiedenen Bestandteile aufklären. In Verbindung mit *Permeationsexperimenten* können diese Messungen Aufschluß über die relevante Mode der O_2 -

Zufuhr geben [Wak62]. Die *Protonen-Leitfähigkeit*, die ebenfalls von der Komposition und der porösen Struktur der Schicht abhängig ist, kann mittels *Impedanzspektroskopie* (IS) bestimmt werden [Par92/2]. Wie in der Elektrolyt-Membran ist die Protonen-Leitfähigkeit in der Katalysatorschicht vom Befeuchtungsgrad des PFSI abhängig.

Für die Bestimmung der Parameter des *Ladungstransfer-Prozesses* der O_2 -Reduktion (ORR) geeignete experimentelle Techniken sind u.a. Impedanzspektroskopie, zyklische Voltammetrie und Adsorptionsmessungen, durch welche z.B. die in der agglomerierten Struktur dispergierte effektive Katalysatoroberfläche bestimmt werden kann [Got97, Ral97]. Messungen mit zyklischer Voltammetrie von Ralph et al. [Ral97] ergaben für die potentiell erreichbaren Pt-Oberflächen spezifische Werte von ca. $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}$ bei Pt-Beladungen von $\sim 0.2 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Detaillierte Messungen zur ORR-Kinetik an Pt[Nafion Grenzflächen („recast“ oder „bulk“) wurden von Parthasarathy et al. [Par92/2, Par92/3] durchgeführt. Dabei wurden Tafel-Steigungen, Aktivierungsenergien, Austauschstromdichten und die Druckabhängigkeit der ORR untersucht. Diesen Ergebnissen zufolge ist der ratenbestimmende Schritt ein Ein-Elektronen-Ladungstransfer. Die Reaktionsrate der ORR ist deshalb von erster Ordnung (linear) im O_2 -Partialdruck. Warburg-Elemente in Impedanzspektren können außerdem Aufschluß über O_2 -Konzentrationen und Diffusionskonstanten in den PFSI-Bestandteilen geben [Par92/1].

5.1.2 Struktur und Funktionalität

In Abb. 5.1 ist die Struktur des Kompositmaterials skizziert, welches aus den angegebenen Bestandteilen gebildet wird. In dieser Struktur können *drei übereinandergelagerte Phasen* unterschieden werden, welche für die *drei grundlegenden Funktionen* der Schicht verantwortlich sind. Am leichtesten zu verstehen ist dabei die Funktion des Netzwerkes der Kohle-Teilchen, welches für die Elektronenzufuhr verantwortlich ist. Die Gasporen bilden ein Netzwerk für die Zufuhr von O_2 zu und die Abfuhr von Wasserdampf von den Reaktionsplätzen. Das in die Struktur eingebettete Elektrolyt-Netzwerk sorgt für die Zufuhr von Protonen zu den Katalysatorplätzen.

Die Kohleteilchen (20-40 nm) bilden *Agglomerate* der Größe 200-300 nm. Die Agglomerat-Struktur der Kohlematrix ist ein wichtiges Merkmal dieser Gas-Diffusions-Elektroden. Porositäts-Daten von Uchida et al. [Uch95/2] zufolge kann die Elektroden-Struktur durch eine bimodale PSD charakterisiert werden. Kleinere, primäre Poren (Mikro-/Mesoporen, 20-40 nm) existieren innerhalb der Agglomerate zwischen den Kohleteilchen. Größere, sekundäre Poren (Makroporen, 40-200 nm) bilden den Porenraum zwischen den Agglomeraten. Die Relation zwischen den spezifischen Porenvolumina der

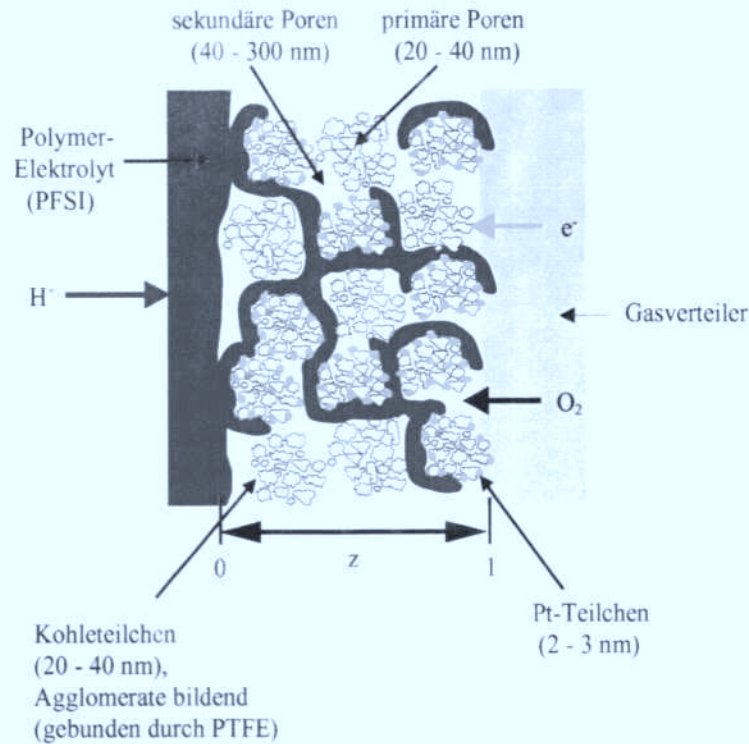


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung von Bestandteilen und Funktionen der Kathoden-Katalysatorschicht.

zwei Porentypen ist abhängig von den Gehalten an PTFE und PFSI. Gemäß [Uch95/2] wird durch diese polymeren Bestandteile in erster Linie der Porenraum der Makroporen beeinflusst und nicht derjenige der Mikroporen: Bei der Zunahme des PFSI-Gehalts nimmt das sekundäre Porenvolumen ab, wohingegen die Zunahme des PTFE-Anteils zu einem größeren spezifischen Volumen sekundärer Poren führt. Die Folgerung aus diesen Resultaten ist, daß PTFE und PFSI wegen ihrer molekularen Größe nicht in die primären Poren eindringen können und nur in den großen Porenräumen zwischen den Agglomeraten existieren.

Aufgrund der komplizierten porösen Struktur tragen verschiedene Moden des Gastransports zur O₂-Versorgung der Reaktionsplätze bei. Im allgemeinen kann man von Beiträgen durch Knudsen-Diffusion, viskosen Fluß und molekulare Diffusion ausgehen, welche in einer effektiven Diffusionskonstanten resultieren. Das relative Gewicht der verschiedenen Mechanismen wird durch die spezifischen Porenvolumina kleiner und großer Poren gesteuert, welche, wie diskutiert, durch die Gehalte an PFSI und PTFE bestimmt werden. Dominierender Transport durch Mikroporen favorisiert Knudsen-

Diffusion, indes in Makroporen vermutlich der molekulare Mechanismus mit wesentlich größeren Diffusionskonstanten dominiert. Es ist außerdem möglich, daß die O_2 -Moleküle, um zu den Reaktionsplätzen zu gelangen, durch PFSI oder durch das darin enthaltene Wasser diffundieren müssen. Offensichtlich treffen die O_2 -Moleküle auf eine Reihe verschiedener Hindernisse, welche ein komplexes Netzwerk paralleler und serieller Diffusionspfade durch das System bilden. Eine detaillierte Charakterisierung des Porenraumes ist somit eine wichtige Voraussetzung für die Beschreibung des Gastransports auf mikroskopischem Niveau.

Ein bestimmter Anteil der Kohleteilchen ist mit Pt-Plättchen beladen. Die Pt-Inseln haben die Größe 2-3 nm. Der Schlüssel zu einer guten Leistungs-Charakteristik ist die Erzeugung einer optimalen Kontaktfläche zwischen den Pt-Oberflächen und den PFSI-Bestandteilen. Da der Elektrolyt nur in den sekundären Poren sitzt, können allein die Pt-Inseln auf den äußeren Agglomerat-Oberflächen effektiv für Reaktionen genutzt werden.

Eine idealisierte Elektroden-Struktur sollte die folgenden Eigenschaften haben: Alle Pt-Inseln sitzen auf den äußeren Agglomerat-Oberflächen; diese Oberflächen sind mit PFSI bedeckt, so daß sie mit Protonen versorgt werden können; die primären Mikroporen-Räume innerhalb der Agglomerate und freie sekundäre Porenräume zwischen Agglomeraten sollten so gut wie möglich hydrophobisiert sein, um eine gute O_2 -Versorgung und eine gute Produktwasserentsorgung gewährleisten zu können.

In mehreren Aspekten enthüllt das bisher vorgestellte Szenario konkurrierende Tendenzen. Ein paar dieser Paradigmen sind: Eine Erhöhung des PFSI-Anteils in den Makroporen wird die Protonenleitfähigkeit der Schicht verbessern — aber zugleich werden dadurch Porenräume für die O_2 -Zufuhr verschlossen; Elektroden mit kleineren Agglomeratgrößen besitzen eine größere Pt|PFSI-Kontaktfläche — aber zugleich werden dadurch die Makroporen-Räume kleiner; ein höherer PTFE-Anteil vergrößert die Makroporen-Räume und erhöht die Hydrophobizität, mit der Folge verbesserter O_2 -Versorgung und erleichterten Wasserabtransports — aber zugleich werden Katalysatoraussnutzung und Protonen-Leitfähigkeit schlechter.

Das Ziel dieses Kapitels gliedert sich in zwei Teilaspekte: (1.) die prinzipielle Funktionsweise zu verstehen und die Relation zwischen den verschiedenen Prozessen in der Elektroden-Katalysatorschicht und ihrer Leistungscharakteristik aufzuklären sowie (2.) die expliziten Auswirkungen von Variationen in der Komposition aufzudecken. Als Ansatz wird ein makrohomogenes Modell benutzt [Eik98/2], welches in der langen Tradition ähnlicher Modelle für die Stromgenerierung in porösen, verteilten Elektroden steht [Fru49, Kse56]. Ein Modell dieser Art sollte als fundamentale Prozesse die Interdiffusion von O_2 , N_2 und Wasserdampf, die Protonenleitfähigkeit sowie die Kinetik der

elektrochemischen Reaktion berücksichtigen [Cut80]. In einigen Aspekten ist das aufgestellte Modell zwangsläufig ähnlich zu den Modellen in [Cut80, Spr91/1, Spr93, Rid89]. Das Ziel ist jedoch hier, das nichtlineare System der drei Grundgleichungen soweit wie möglich auf analytische Ausdrücke zu reduzieren und den Effekt der Komposition explizit zu untersuchen. Derartige Untersuchungen sind sinnvoll und notwendig für die Elektroden-Charakterisierung und für die Optimierung der Relation zwischen Struktur und Funktion. Prozesse in der Gasversorgerschicht werden nicht untersucht.

5.2 Das Modell

Das komplexe Komposit-Material der Kathoden-Katalysatorschicht wird als effektives, homogenes Medium der Dicke l betrachtet. Die Transport-Prozesse in der Schicht sind gemäß der Voraussetzung homogener Randbedingungen in den Elektrodenebenen senkrecht zu z allein von der lateralen Koordinate z abhängig, vgl. Abb. 5.1. Drei Gleichungen bestimmen die Leistungs-Charakteristik:

- (1) Die *Stefan-Maxwell-Gleichung** für die Interdiffusion von O_2 in den anderen Komponenten des Reaktandengases (v.a. $H_2O^{(g)}$, N_2):

$$\boxed{\frac{dp(z^*)}{dz^*} = (p_T - p(z^*)) \frac{j_0 - j_p(z^*)}{I}, \quad \text{mit } I = \frac{4FP_TD^0}{RTl} \text{ und } z^* = \frac{z}{l}.} \quad (5.1)$$

Alle Drücke in Gl.(5.1) wurden auf den O_2 -Partialdruck $P_{O_2}^*$ an der Grenzfläche zur Gasversorgerschicht ($z^* = 1$) normiert, d.h. $p_T = P_T/P_{O_2}^*$ und $p = P_{O_2}/P_{O_2}^*$. P_T ist der totale Gasdruck. j_0 ist die Protonen-Stromdichte, welche an der Membrangrenzfläche ($z^* = 0$) in die Kathode eintritt. $j_p(z^*)$ ist die lokale Protonen-Stromdichte.

- (2) Das *Ohm'sche Gesetz* für die Protonen-Migration:

$$\boxed{\frac{d\eta(z^*)}{dz^*} = -\frac{1}{\sigma} j_p(z^*), \quad \text{mit } \sigma = \frac{\sigma_{el}}{l}.} \quad (5.2)$$

$\eta(z^*)$ ist das lokale Überpotential, welches hier den lokalen Wert des Elektrolyt-Potentials substituiert. Die Rechtfertigung dieser Substitution wird weiter unten nachgeliefert. σ_{el} ist die spezifische Elektrolyt-Leitfähigkeit.

*Die Stefan-Maxwell-Gleichungen für die molekulare Diffusion in Mehrkomponentengasen haben den folgenden Ursprung: Es wird die Impulsbilanz einer Spezies in einem differentiellen Volumenelement betrachtet. Der Nettofluß des Impulses der Moleküle dieser Spezies, die in das Volumenelement hinein und aus ihm heraus transportiert werden, wird den Impulsverlusten durch den Transfer auf Moleküle der anderen Spezies bei Kollisionen gleichgesetzt [Pre58, Rot63].

- (3) Eine Gleichung für die *Rate der Stromgenerierung* bei der elektrochemischen Reaktion, welche im Fall kleiner Überpotentiale beschrieben wird durch die lineare Gleichung

$$\boxed{\frac{dj_p(z^*)}{dz^*} = -i^* p(z^*) \frac{\eta(z^*)}{b}}, \quad (5.3)$$

wohingegen sie bei größeren Überpotentialen durch die Tafelgleichung angenähert wird:

$$\boxed{\frac{dj_p(z^*)}{dz^*} = -i^* p(z^*) \exp\left(\frac{\eta(z^*)}{b}\right)}, \quad (5.4)$$

mit

$$\boxed{i^* = F S_0 l k^* (c_{H^+})^\nu c_{O_2}^*}. \quad (5.5)$$

Zwischen dem normierten, lokalen O_2 -Partialdruck p und der Sauerstoffkonzentration c_{O_2} besteht eine lineare Relation auf der Basis des idealen Gasgesetzes.

Für eine fixierte Elektrodenkomposition und vorgegebene externe Bedingungen (totaler Druck P_T , externe Sauerstoffkonzentration $c_{O_2}^*$ an der Grenzfläche zur Gasversorgerschicht und Temperatur T) sind die drei Parameter i^* , I und σb Konstanten, welche die Struktur repräsentieren. Die Parameter wurden so normiert, daß sie alle die Einheiten elektrischer Stromdichten haben. Ihr Zusammenspiel bestimmt die Leistungscharakteristik der Katalysatorschicht. Die Funktionen der verschiedenen miteinander verknüpften Phasen werden nunmehr durch effektive kinetische Koeffizienten charakterisiert, welche nach Mittelung über lokale Heterogenitäten als z -unabhängig angenommen werden.

Die folgenden Annahmen stehen hinter den vorgestellten Gleichungen. Die Gleichungen gelten unter *isothermen*, *stationären* Bedingungen. Stationarität impliziert, daß die Flüsse inerte Komponenten des Reaktandengases null sind, insbesondere für N_2 gilt somit $j_{N_2} = 0$. Weiterhin ist die H^+ -Konzentration innerhalb der Schicht konstant, d.h. unabhängig von z , da in der Elektrolytphase Elektroneutralität gegeben ist. Es ist daher nicht notwendig, genauer auf den Exponenten ν in dem Ausdruck $(c_{H^+})^\nu$ einzugehen, welcher durch den detaillierten Mechanismus der O_2 -Reduktion bestimmt wird. Es ist weiterhin zu beachten, daß wegen der z -Abhängigkeit des O_2 -Partialdrucks auch der Wasserdampfpartialdruck mit z variiert. Letzterer bestimmt den Wassergehalt in der Elektrolytphase, und damit deren Leitfähigkeit. Strenggenommen ist die Annahme konstanter Leitfähigkeit σ_e folglich nur im Limes schneller O_2 -Zufuhr gerechtfertigt, wenn die Variationen der O_2 -Konzentration vernachlässigbar sind.

Gl.(5.1) ist eine vereinfachte Version eines Systems dreier Gleichungen für die *Interdiffusion* von O_2 , H_2O und N_2 [Cut80], in welcher nicht zwischen den Interdiffusionskoeffizienten von O_2 in H_2O oder N_2 unterschieden wird. Der totale Gasdruck P_T und der

O₂-Partialdruck $P_{O_2}^*$ bei $z^* = 1$ können durch die externen Flußbedingungen reguliert werden.

Mit zunehmender Distanz z^* von der Membran-Grenzfläche (bei $z^* = 0$) wird j_p graduell in einen O₂-Fluß j_{O_2} transformiert. Bei $z^* = 1$ ist j_p vollständig umgewandelt, d.h. $j_p = 0$, da keine Protonen die Grenzfläche zum Gasversorger passieren können. Da 4 H⁺ von einem O₂-Molekül konsumiert werden und beide Flüsse entgegengesetzt gerichtet sind, gilt die folgende *Bilanzgleichung*:

$$j_0 = j_p(z^*) - 4j_{O_2}(z^*), \quad (5.6)$$

welche in Gl.(5.1) benutzt wurde, um j_{O_2} durch $-(j_0 - j_p)/4$ zu ersetzen.

Es wurde bereits erwähnt, daß mehrere Mechanismen (Knudsen-Diffusion, viskoser Fluß, molekulare Diffusion, Diffusion durch Elektrolyt) Beiträge zum effektiven O₂-Transport geben, die von der Komposition der Elektrode und von der Zusammensetzung des Oxidansgases abhängig sind. Die hier benutzte Version der Diffusionsgleichung, Gl.(5.1), geht von einem molekularen Mechanismus aus. Die Festlegung auf einen bestimmten Mechanismus wirkt sich jedoch innerhalb des hier vorgestellten phänomenologischen Ansatzes lediglich als quantitativer Effekt aus, welcher durch eine geeignete Anpassung des Produktes $P_T D^0$ berücksichtigt werden kann. Da dieses Produkt näherungsweise unabhängig von P_T ist, hängt die Elektrodenleistung im wesentlichen von $P_{O_2}^*$ ab.

Es wird von einer konstanten Protonen-Konzentration in der Probe ausgegangen. Die Protonen-Stromdichte in Gl.(5.2) ist deshalb allein durch den Ohm'schen Migrationsterm gegeben. Diese Bedingungen sind spezifisch für den Polymer-Elektrolyten, in welchem lokalisierte SO₃⁻-Gruppen an den Wänden wassergefüllter Poren fixiert sind, vgl. **Abschnitt 2.2**. In Elektroden mit flüssigen, sauren Elektrolyten, z.B. in PAFC-Elektroden, würde als zusätzliche treibende Kraft des Protonen-Transports ein Konzentrationsgradient erscheinen. Der Leitfähigkeitsparameter $\sigma = \sigma_{el}/l$ ist die Elektrolyt-Leitfähigkeit pro Flächeneinheit.

η ist das Überpotential zwischen Elektrolytphase und elektronisch leitender Kohlematrix:

$$\eta = \phi_{el} - \phi_c.$$

Die Kohlematrix wird als Äquipotentialfläche betrachtet, da ihre Leitfähigkeit wesentlich größer als σ_{el} ist. Der Gradient im lokalen Elektrolyt-Potential, die eigentliche treibende Kraft für den Protonen-Transport, kann deshalb durch den Gradienten in η ersetzt werden.[†]

[†]Das Elektrolyt-Potential variiert senkrecht zur z -Richtung durch Doppelschicht-Effekte an den Porenwänden im Polymer-Elektrolyt. Die Substitution von $d\phi_{el}/dz^*$ durch $d\eta/dz^*$ ist gerechtfertigt,

Der Katalysatorschicht-Beitrag U_c zum gesamten Potentialabfall über der Brennstoffzelle tritt nicht explizit in den Gleichungen auf. U_c kann jedoch durch die lokalen Werte $\eta(z^*)$ der Überspannung ausgedrückt werden. Für den hier betrachteten Fall „idealer“ elektronischer Leitfähigkeit der Kohlematrix gilt

$$U_c = \eta(z^* = 0) = \eta_0.$$

In Gl.(5.3) ist $\tilde{b} = RT/n_t F$ und in Gl.(5.4) ist $b = \alpha_c RT/n_t F$, wobei n_t die Zahl der übertragenen Elektronen beim ratenbestimmenden Reaktionsschritt ist. An einer Pt|PFSI Grenzfläche gilt $n_t = 1$ [Got97, Par92/3]). α_c ist der offensichtliche Transferkoeffizient der O_2 -Reduktion an Pt.

Es wird angenommen, daß die Tafelsteigung für die Reaktion an der Pt|PFSI-Grenzfläche unabhängig von der lokalen Reaktionsrate ist. Nach [Ham81] ist $\alpha_c = 0.75$, bestimmt für die O_2 -Reduktion an Pt in wäßrigen, sauren Elektrolyten. Es sollte jedoch beachtet werden, daß die O_2 -Reduktion eine komplexe, in mehreren Teilschritten ablaufende Reaktion ist, welche in Abhängigkeit vom Überpotential, von Druck und Temperatur verschiedenen Reaktionspfaden folgen kann. In [Par92/2] wurden z.B. zwei unterschiedliche Tafel-Steigungen gefunden, welche als Veränderungen im Reaktionsmechanismus interpretiert wurden. Die Situation bezüglich der korrekten Werte von α_c in verschiedenen Regimen von Temperatur, Druck, Stromdichte usw. ist gegenwärtig noch nicht geklärt [Par92/2]. Zum Beispiel wird in [Dam79] der Wert $\alpha_c = 1$ berichtet. α_c wird somit ein empirischer Parameter des Modells sein. In Übereinstimmung mit [Dam79, Got97, Par92/3] wird in Gl.(5.3) bzw. (5.4) des Weiteren davon ausgegangen, daß die ORR-Rate von erster Ordnung, d.h. linear, bezüglich P_{O_2} ist.

Gl.(5.1) bis (5.3) bzw. (5.4) bilden ein geschlossenes Gleichungssystem für die drei unabhängigen Variablen $p(z^*)$, $j_p(z^*)$ und $\eta(z^*)$. Die Randbedingungen lauten

$$p = 1, \quad \eta = \eta_1, \quad j_p = 0 \text{ bei } z^* = 1. \quad (5.7)$$

Oftmals wird die Lösung durch die Nichtlinearität des Gleichungssystems erschwert. Zum Auffinden einer Lösung wird zunächst ein Wert des *freien* Parameters η_1 fixiert. Die Lösung des Gleichungssystems ergibt dann den Wert von j_p bei $z^* = 0$, mit welchem das Gleichungssystem *selbstkonsistent* gelöst wird. Dieser Wert j_0 wird aus der Gleichung $j_p(z^* = 0) = j_0$ (sofern eine analytische Lösung existiert) oder durch Iteration der numerischen Lösung bestimmt. Durch die Selbstkonsistenzbedingung wird gewährleistet, daß die Flußbilanz, d.h. Gl.(5.6), bei allen z^* erfüllt ist.

falls $d\Phi_{el}$ konstant in den Querschnittsflächen senkrecht zu z ist. Dies entspricht der Grundannahme herausgemittelter mikroskopischer Fluktuationen innerhalb des makrohomogenen Ansatzes.

Die vollständige Lösung ergibt dann die Profile $p(z^*)$, $j_p(z^*)$, $\eta(z^*)$ sowie die Polarisationsrelation $\eta_0(j_0)$. Die Steigung von $j_p(z^*)$ ist proportional zur lokalen Reaktionsrate: Je besser sich $j_p(z^*)$ einem linearen Verlauf annähert, desto homogener ist die Reaktionsrate über die gesamte Schichtdicke verteilt. Entsprechend gut ist unter diesen günstigen Umständen die Katalysatorausnutzung.

Die Resultate sind abhängig von den externen Parametern (P_T , $c_{O_2}^*$, T) und von den drei Parametern, welche die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften der Schicht repräsentieren:

I , der Parameter für die O_2 -Diffusion;

σ , der Parameter für die effektive Protonen-Leitfähigkeit;

i^* , der Parameter für die Reaktionsrate beim Ruhepotential (im stromlosen Zustand).

Im allgemeinen wird das nichtlineare Gleichungssystem nur numerische Lösungen besitzen. Analytische Lösungen existieren jedoch in bestimmten Grenzfällen, die zunächst diskutiert werden.

5.3 Bereich kleiner Überpotentiale

Eine analytische Lösung existiert für den Fall kleiner Überpotentiale, $\eta \lesssim b/3$, für welchen Gl.(5.3) benutzt werden kann. Es ist sinnvoll anzunehmen, daß in diesem Fall keine O_2 -Transportbeschränkungen existieren, da nur geringe Mengen an O_2 konsumiert werden. In der gesamten Schicht wird daher $p = 1$ gesetzt. Das zu lösende Gleichungssystem besteht deshalb aus

$$\frac{dj_p(z^*)}{dz^*} = -i^* \frac{\eta(z^*)}{b}, \quad (5.8)$$

$$\frac{d\eta(z^*)}{dz^*} = -\frac{1}{\sigma} j_p(z^*), \quad (5.9)$$

mit der Lösung

$$j_p(z^*) = \frac{\sinh\left(\sqrt{\frac{i^*}{\sigma b}}(1 - z^*)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{i^*}{\sigma b}}\right)} j_0 \quad (5.10)$$

und

$$\eta(z^*) = \sqrt{\frac{b}{\sigma i^*}} \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{i^*}{\sigma b}}(1 - z^*)\right)}{\sinh\left(\sqrt{\frac{i^*}{\sigma b}}\right)} j_0 \quad (5.11)$$

für die Profile von $j_p(z^*)$ und $\eta(z^*)$. Die Polarisationsrelation ist

$$\eta_0 = \sqrt{\frac{b}{\sigma i^*}} \coth\left(\sqrt{\frac{i^*}{\sigma b}}\right) j_0. \quad (5.12)$$

Das Profil $j_p(z^*)/j_0$, eine charakteristische Größe für die Katalysatorausnutzung, ist in diesem Fall unabhängig von j_0 . Die Darstellung von $j_p(z^*)/j_0$ in Abb. 5.2 zeigt, daß die Reaktionsrate umso homogener über die Schichtdicke verteilt ist, je kleiner das Verhältnis $i^*/\sigma b$ ist. Werte $i^*/\sigma b < 1$ ergeben eine homogene Katalysatorausnutzung,

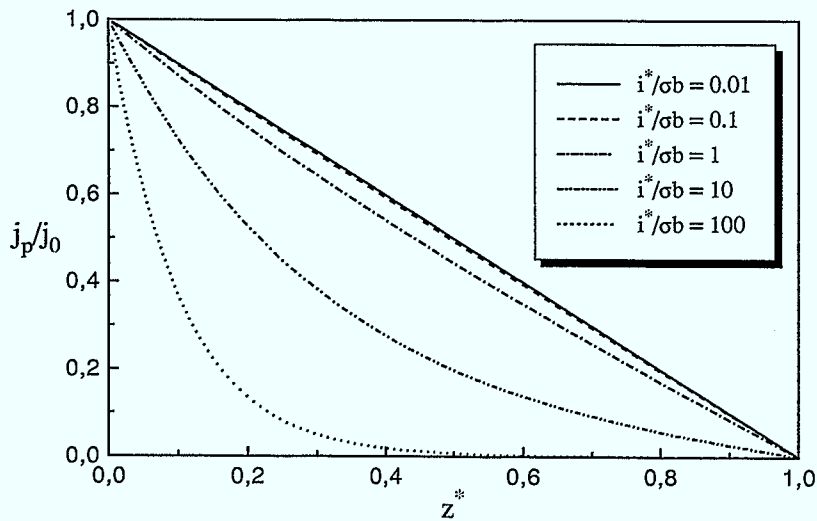


Abbildung 5.2: Normierte Stromdichte-Profile im kinetischen Regime mit linearer Polarisations-Charakteristik, Gl.(5.3). Die Kurven demonstrieren die schlechtere Pt-Ausnutzung mit zunehmendem Verhältnis $i^*/\sigma b$.

wohingegen für wesentlich größere Werte dieses Verhältnisses nur eine dünne Schicht auf der Membranseite für Reaktionen genutzt wird.

Für die Untersuchung der Auswirkungen von l wird Gl.(5.12) in der Form

$$\eta_0 = \frac{1}{\sigma_c} \coth\left(\frac{l}{l_c}\right) j_0 \quad (5.13)$$

mit

$$\sigma_c = \left(\frac{F S_0 k^* (c_{H^+})^\nu c_{O_2}^*}{b} \sigma_{el} \right)^{1/2}$$

und mit der „Reaktions-Penetrationstiefe“

$$l_c = \left(\frac{\sigma_{el} b}{F S_0 k^* (c_{H^+})^\nu c_{O_2}^*} \right)^{1/2}$$

ausgedrückt. Für $l > l_c$ tendiert $\coth(l/l_c)$ gegen 1 und die Leistungs-Charakteristik wird unabhängig von l .

Nach Gl.(5.13) sollte σ_c groß sein (σ_{el} groß, große spezifische Katalysatoroberfläche S_0 , gute Reaktionskinetik am Katalysator, d.h. $k^* c_{O_2}^*/b$ groß). Der Wert von l_c mag als Orientierung für eine optimale Katalysatorschichtdicke dienen, da er einen guten Kompromiß zwischen guter Katalysatorausnutzung und geringen Überpotential-Verlusten darstellt. Eine Abnahme von l_c wird durch eine verbesserte Elektrodenkinetik ($k^* c_{O_2}^*/b$ groß) und durch einen kleinen Wert des Verhältnisses σ_{el}/S_0 , d.h. durch eine optimierte Pt|PFSI-Kontaktfläche S_0 , herbeigeführt. Diese Optimierung stellt ein interessantes Problem der statistischen Geometrie und elektrophysikalischen Eigenschaften komplexer Widerstandsnetzwerke dar, da beide Größen, sowohl σ_{el} als auch S_0 , vom Elektrolytanteil und dessen Verteilung in der Schicht abhängig sind. In diesem Sinne sind σ_{el} und S_0 keine unabhängigen Parameter.

Typische Austauschstromdichten i^* liegen im $\mu A \text{ cm}^{-2}$ -Bereich. Dadurch werden bereits bei sehr kleinen Stromdichten im Bereich $mA \text{ cm}^{-2}$ Überspannungsverluste von ca. 100 mV hervorgerufen. Wegen der schlechten Reaktionskinetik sind die „Reaktions-Penetrationstiefen“ in der Näherung kleiner Überpotentiale im mm-Bereich zu erwarten. Man kann demzufolge im Bereich kleiner Stromdichten von einer homogenen Verteilung der Reaktionsraten in den ca. 10 μm dicken Schichten ausgehen.

5.4 Große Überpotentiale

5.4.1 Grundgleichungen in dimensionsloser Form

Für $\eta \gg b$ wird die Rate der Stromerzeugung sehr gut durch die Tafel-Gleichung, Gl.(5.4), angenähert [Ham81]. O_2 -Transportbeschränkungen können nun nicht mehr vernachlässigt werden. Die drei Grundgleichungen lauten in dimensionsloser Form:

$$\frac{dp}{dy} = -(p_T - p)(1 - i), \quad (5.14)$$

$$\frac{d\gamma}{dy} = g\gamma i, \quad (5.15)$$

$$\frac{di}{dy} = p\gamma, \quad (5.16)$$

wobei die Variablen

$$y = \frac{j_0}{I}(1 - z^*), \quad i = \frac{j_p}{j_0}, \quad \gamma = \frac{i^* I}{j_0^2} \exp\left(\frac{\eta}{b}\right)$$

eingeführt wurden. Aus dieser Darstellung wird klar, daß der Charakter der Lösung (Polarisationskurven, Profile) nur von einem Parameter bestimmt wird:

$$\boxed{g = \frac{I}{\sigma b}}. \quad (5.17)$$

Der Wert von g ermöglicht die Unterscheidung zwischen einem Regime mit starken *Diffusionshemmungen* ($g \ll 1$) und einem Regime mit starken *Leitfähigkeitshemmungen* ($g \gg 1$).

Die reinen *Reaktionshemmungen* werden durch den Parameter i^* dargestellt. Wegen der Invarianz der drei Gleichungen, Gl.(5.14)-(5.16), bezüglich i^* ist γ i^* -unabhängig. Da η durch den Ausdruck

$$\eta = b \ln \gamma + 2b \ln \frac{j_0}{I} - b \ln \frac{i^*}{I}, \quad (5.18)$$

gegeben ist, ist die Abhängigkeit von i^* komplett in dem $-b \ln(i^*/I)$ -Term enthalten.

Das Auftreten des Terms $2b \ln(j_0/I)$ in Gl.(5.18), d.h. eines logarithmischen Terms mit *doppelter* Tafel-Steigung $2b$, ist ein universelles Resultat. Es entsteht nicht durch bestimmte Parameterwerte, sondern allein infolge der Struktur der Gleichungen. Unter bestimmten Umständen kann dieser Term den dominierenden Beitrag zur Polarisationskurve liefern, vgl. **Abschnitt 5.4.3** und **5.5**.

Da g unabhängig von l ist, kann der Effekt von l auf die Katalysatorschichtleistung leicht aus dem System von Gl.(5.14)-(5.16) abgeleitet werden. Bei Variation von l skaliert j_p gemäß $j_p \propto I \propto 1/l$ und η wird um $-2 \ln(l/l_c)$ verschoben. Dieses Verhalten wird in **Abschnitt 5.5.3** für die Untersuchung der l -Abhängigkeit der Spannungsverluste benutzt.

5.4.2 Allgemeine Lösung

Für fixierte Randbedingungen bei $y = 0$ ($z^* = 1$),

$$p(0) = 1, \quad i(0) = 0 \quad \text{sowie} \quad \gamma(0) = \gamma_1,$$

können die Profile $i(y)$, $\gamma(y)$ und $p(y)$ berechnet werden. j_0 ist die Lösung der *Selbstkonsistenzgleichung*

$$i\left(y = \frac{j_0}{I}\right) = 1,$$

die aus der Balance der Flüsse von Protonen und O_2 -Molekülen, Gl.(5.6), folgt. Ist j_0 bekannt, dann ist γ_0 gegeben durch

$$\gamma\left(y = \frac{j_0}{I}\right) = \gamma_0$$

und $\eta_0(j_0)$ kann schließlich aus

$$\eta_0 = b \ln \gamma_0 + 2b \ln \frac{j_0}{I} - b \ln \frac{i^*}{I}$$

berechnet werden.

Aus Gl.(5.14) und (5.15), umgeschrieben in der Form

$$\frac{d \ln(p_T - p)}{dy} = 1 - i, \quad (5.19)$$

$$\frac{d \ln \gamma^{1/g}}{dy} = i, \quad (5.20)$$

kann eine Beziehung zwischen p und γ abgeleitet werden:

$$p = p_T - \Delta p \left(\frac{\gamma_1}{\gamma}\right)^{1/g} \exp\left(\frac{j_0}{I}(1 - z)\right), \quad \text{mit } \Delta p = p_T - 1. \quad (5.21)$$

In der Differentialgleichung für $\ln \gamma$, Gl.(5.20), eingesetzt, ergibt dies unter Berücksichtigung von Gl.(5.16):

$$\frac{d^2 \ln \gamma}{dy^2} = g \left[p_T - \Delta p \left(\frac{\gamma_1}{\gamma}\right)^{1/g} \exp(y) \right] \gamma. \quad (5.22)$$

Diese Gleichung besitzt analytische Lösungen in bestimmten Grenzfällen.

5.4.3 Grenzfall mit schneller O_2 -Diffusion

Im Limes $g \gg 1$, d.h. $\sigma b \ll I$, wird der kleine Parameter $\epsilon = g^{-1}$ eingeführt, so daß

$$y = \epsilon \hat{y}, \quad \text{mit } \hat{y} = \frac{j_0}{\sigma b}(1 - z^*).$$

Gl.(5.22) hat nun die Gestalt

$$\frac{d^2 \ln \gamma}{d\hat{y}^2} = \epsilon \left[p_T - \Delta p \left(\frac{\eta}{\gamma} \exp(\hat{y}) \right)^\epsilon \right] \gamma. \quad (5.23)$$

Für eine erste Näherung wird im Exponenten von Gl.(5.23) $\epsilon = 0$ gesetzt, d.h. $p = p_T - \Delta p = 1$. Innerhalb dieser Approximation reduziert sich Gl.(5.23) auf

$$\frac{d^2 \ln \gamma}{d\hat{y}^2} = \epsilon \gamma. \quad (5.24)$$

Diese Gleichung ist äquivalent zu dem Poisson-Boltzmann-ähnlichen Ausdruck

$$\frac{d^2 \eta}{dz^{*2}} = \frac{i^*}{\sigma} \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \quad (5.25)$$

mit der parametrischen Lösung

$$\eta(z^*) = \eta_l + b \ln \left\{ 1 + \tan^2 \left(\sqrt{\frac{i^*}{2\sigma b}} (1 - z^*) \exp\left(\frac{\eta_l}{2b}\right) \right) \right\}, \quad (5.26)$$

$$\begin{aligned} j_p(z^*) &= \sqrt{2i^*\sigma b} \left\{ \exp\left(\frac{\eta(z^*)}{b}\right) - \exp\left(\frac{\eta_l}{b}\right) \right\}^{1/2} \\ &= \sqrt{2i^*\sigma b} \exp\left(\frac{\eta_l}{2b}\right) \tan \left(\sqrt{\frac{i^*}{2\sigma b}} (1 - z^*) \exp\left(\frac{\eta_l}{2b}\right) \right). \end{aligned} \quad (5.27)$$

Potentialverluste in der Katalysatorschicht werden folglich durch die Polarisationsrelation

$$\eta_0 = \eta_l + b \ln \left\{ 1 + \tan^2 \left(\sqrt{\frac{i^*}{2\sigma b}} \exp\left(\frac{\eta_l}{2b}\right) \right) \right\}, \quad (5.28)$$

$$j_0 = \sqrt{2i^*\sigma b} \exp\left(\frac{\eta_l}{2b}\right) \tan \left(\sqrt{\frac{i^*}{2\sigma b}} \exp\left(\frac{\eta_l}{2b}\right) \right) \quad (5.29)$$

in parametrischer Form dargestellt.

Das Argument der tan-Funktion muß kleiner als $\pi/2$ sein. Diese Bedingung fixiert einen oberen Grenzwert für η_l :

$$\eta_{l,\max} = b \ln \left(\frac{\pi^2 \sigma b}{2 i^*} \right).$$

Falls sich η_l diesem Grenzwert annähert, d.h. für $j_0 \gg \sigma b$, ist ein approximativer Ausdruck für η_0 gegeben durch

$$\eta_0 = \eta_{l,\max} + 2b \ln \left(\frac{j_0}{\pi \sigma b} \right). \quad (5.30)$$

Es ergibt sich also eine logarithmische Abhängigkeit mit *doppelter* Tafel-Steigung, welche bereits in **Abschnitt 5.4.1** in der allgemeinen Lösung gefunden wurde. Hier wurde der Term als dominierender Beitrag zur Elektrodenpolarisation für $\sigma b \ll j_0$ erhalten.

Zur Überprüfung der hier abgeleiteten Näherung wird η aus Gl.(5.26) benutzt, um die Abweichung von $p = 1$ zu berechnen. Die Näherung ist gültig, falls

$$\delta p \ll \Delta p \left\{ \left[\cos \left(\sqrt{\frac{\epsilon}{2}} \gamma \frac{j_0}{\sigma b} (1 - z^*) \right) \right]^{2\epsilon} \exp \left(\epsilon \frac{j_0}{\sigma b} (1 - z^*) \right) - 1 \right\} \quad (5.31)$$

erfüllt ist. Dies ist gewährleistet für

$$\delta p < \delta p_{\max} = \Delta p \left\{ \exp \left(\epsilon \frac{j_0}{\sigma b} \right) - 1 \right\} \ll \Delta p.$$

Schließlich ergibt sich ein triviales Kriterium,

$$j_0 \ll I,$$

welches besagt, daß O₂-Verarmungseffekte in der Schicht vernachlässigbar sind, solange die Protonenstromdichten klein gegenüber I , dem für die Sauerstoffdiffusion charakteristischen Parameter, sind.

5.4.4 Grenzfall mit schnellem Protonen-Transport

Für $g \ll 1$ führt eine systematische Entwicklung, d.h.

$$p = p^{(0)} + gp^{(1)} + g^2 p^{(2)} + \dots, \quad (5.32)$$

$$\gamma = \gamma^{(0)} + g\gamma^{(1)} + g^2 \gamma^{(2)} + \dots, \quad (5.33)$$

$$i = i^{(0)} + gi^{(1)} + g^2 i^{(2)} + \dots, \quad (5.34)$$

in Gl.(5.14)-(5.16) zu folgenden Ausdrücken in erster nichtverschwindender Ordnung:

$$\frac{dp^{(0)}}{dy} = -(p_T - p^{(0)})(1 - i^{(0)}), \quad (5.35)$$

$$\frac{d\gamma^{(0)}}{dy} = 0 \Rightarrow \gamma^{(0)} = \gamma, \quad (5.36)$$

$$\frac{di^{(0)}}{dy} = p^{(0)}\gamma^{(0)} = p^{(0)}\gamma \quad (5.37)$$

und

$$\frac{d\gamma^{(1)}}{dy} = \gamma i^{(0)}. \quad (5.38)$$

Gl.(5.35) und (5.38) ergeben eine Beziehung zwischen $p^{(0)}$ und $\gamma^{(1)}$,

$$\gamma^{(1)} = \gamma_1 \left(y - \ln \frac{p_T - p^{(0)}}{p_T - 1} \right). \quad (5.39)$$

Gl.(5.35) führt, umgeschrieben und erneut differenziert, auf

$$\frac{d^2 \ln(p_T - p^{(0)})}{dy^2} = -\frac{di^{(0)}}{dy} = -\gamma_1 p^{(0)}. \quad (5.40)$$

Mit der Substitution $\xi = \ln(p_T - p^{(0)})$ wird daraus

$$\frac{d^2 \xi}{dy^2} = \gamma_1 (\exp(\xi) - p_T). \quad (5.41)$$

Nach der Multiplikation dieser Gleichung mit $d\xi/dy$ kann die erste Integration ausgeführt werden. Variablenseparation in dem resultierenden Ausdruck führt auf folgende Integralgleichung:

$$\int_{\ln(p_T-1)}^{\ln(p_T-p^{(0)})} \frac{d\xi}{\sqrt{\Gamma + \exp(\xi) - p_T \xi}} = \sqrt{2\gamma_1} y, \quad \text{mit } \Gamma = \frac{1}{2\gamma_1} + p_T \ln(p_T - 1) - p_T + 1, \quad (5.42)$$

welche eine Beziehung zwischen $p^{(0)}(z^*)$, dem lokalen Sauerstoffpartialdruck in 0ter Näherung in g , und dem Potentialabfall herstellt. Im Grenzfall schnellen Protonen-Transports kann somit keine vollständig analytische Lösung angegeben werden. Das Gleichungssystem wurde lediglich auf eine einzelne Integralgleichung reduziert, welche in praktischen Berechnungen von Nutzen sein könnte.

5.5 Resultate und Diskussion

In diesem Abschnitt werden Resultate für $p(z^*)$, $j(z^*)$, $\eta(z^*)$ sowie $\eta_0(j_0)$ in drei verschiedenen Parameterbereichen vorgestellt:

- (1) $I \ll \sigma b$ (*schneller Protonen-Transport*), Abb. 5.3,
- (2) $I \sim \sigma b$ (*gemischte Kinetik*), Abb. 5.4,
- (3) $I \gg \sigma b$ (*schnelle O₂-Diffusion*), Abb. 5.5.

Polarisations-Kurven werden für die drei Fälle bei O₂-Partialdrücken $P_{O_2}^* = P_T/2$ und $P_T/4$ dargestellt. Für $P_{O_2}^* = P_T/4$ werden zusätzlich die Beiträge $2b \ln(j_0/I)$ und $b \ln(\gamma_0)$ separat dargestellt, um unterscheiden zu können, welcher Term den dominierenden Beitrag in verschiedenen j_0 -Bereichen liefert. Die *Profile der lokalen Eigenschaften* werden in den Abbildungen für $P_{O_2}^* = P_T/4$ präsentiert. In Abb. 5.6 werden für die verschiedenen Fälle die O₂-Partialdrücke an der Katalysatorschicht|Membran-Grenzfläche als Funktionen von j_0 dargestellt.

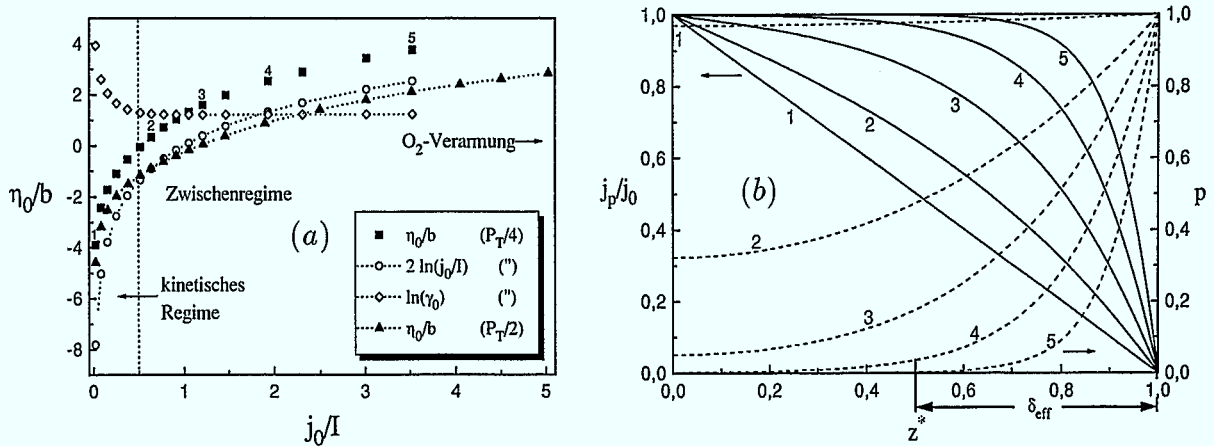


Abbildung 5.3: Nichtdimensionale Darstellung der Polarisations-Charakteristik der Katalysatorschicht sowie von Profilen in p und j_p für den Fall (1) mit schnellem Protonen-transport, aber starken O₂-Transport-Beschränkungen ($I/\sigma b = 0.01$). (a) Polarisation bei $P_{O_2}^* = P_T/4$ (totale Überspannung η_0 sowie die Beiträge $2b \ln(j_0/I)$ und $b \ln \gamma_0$), Polarisation bei $P_{O_2}^* = P_T/2$. Der Einfachheit halber wurde $i^* = I$ gesetzt (der Effekt von i^* ist hier lediglich eine j_0 -unabhängige Verschiebung von η). (b) Profile für den Fall $P_{O_2}^* = P_T/4$ aus (a) an den dort markierten Punkten 1-5. Überpotentiale sind infolge der sehr guten Protonen-Leitfähigkeit näherungsweise konstant.

5.5.1 Leistungs-Charakteristik in drei Fällen

Schneller Protonen-Transport. In Fall (1) mit hoher Protonen-Leitfähigkeit und starken O₂-Diffusionshemmungen setzt bei Stromdichten $j_0 \approx 0.1 I$ eine signifikante O₂-Verarmung in der Schicht ein. Bei großen Stromdichten, d.h. $j_0 \gg I$, trägt schließlich nur noch eine dünne Schicht der Dicke δ_{eff} nahe der Gasversorgerseite aktiv zur Stromumsetzung bei, wie in Abb. 5.3 (b) angedeutet ist. Infolge der schlechten O₂-Diffusivität wird praktisch der gesamte zugeführte Sauerstoff in einem Teil der Schicht mit $1 - \delta_{eff} < z^* < 1$ verbraucht. Aufgrund der Relationen

$$j_p(z^*) \approx j_0, \quad \frac{dj_p(z^*)}{dz^*} \approx 0,$$

$$p(z^*) \approx 0, \quad \frac{dp(z^*)}{dz^*} \approx 0$$

und

$$\frac{d\eta(z^*)}{dz^*} \approx -\frac{j_0}{\sigma}$$

in der „inaktiven“ Region ($0 < z^* < 1 - \delta_{eff}$) ist das lokale Überpotential darin bestimmt durch

$$\eta(z^*) \approx \eta(1 - \delta_{eff}) + \frac{j_0}{\sigma}(1 - z^* - \delta_{eff}). \quad (5.43)$$

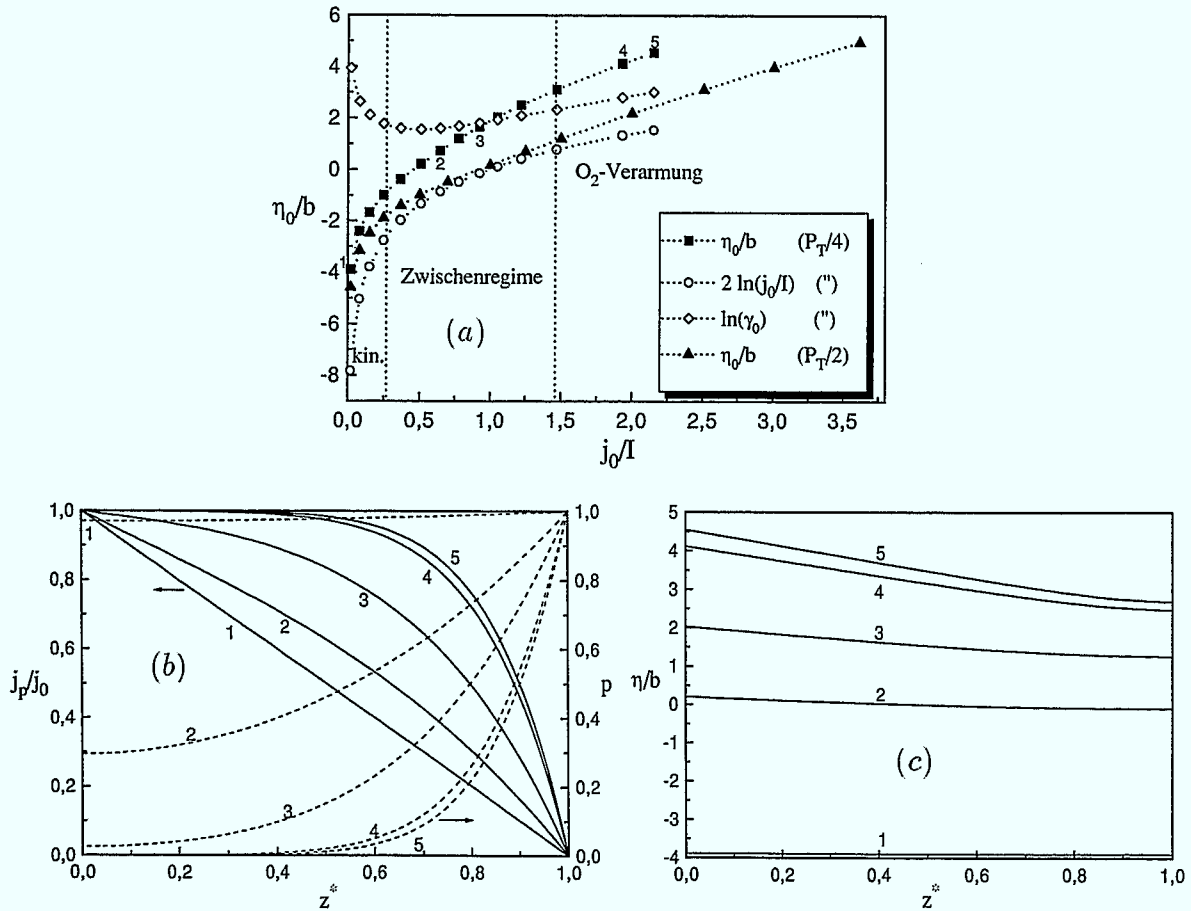


Abbildung 5.4: (a) und (b) sind die gleichen Darstellungen wie in Abb. 5.3, hier für Fall (2) mit $I/\sigma b = 1$ (gemischte Kinetik). (c) zeigt die Überpotential-Profile an den in (a) markierten Punkten 1-5.

Für $j_0 \gtrsim I$ reduziert sich das durch Gl.(5.14)-(5.16) beschriebene Problem auf dasjenige einer „flexiblen“ Katalysatorschicht, deren eine Grenzfläche bei $z^* = 1$ fixiert ist, während die „flexible“ Grenzfläche bei $z^* = 1 - \delta_{\text{eff}}$ sich mit zunehmendem j_0 von der Membran entfernt und sich auf die Bereiche nahe der Gasversorgerschicht zusammenschnürt, vgl. Abb. 5.3 (b). Da Gl.(5.14)-(5.16) und ihre Randbedingungen nicht explizit von j_0 abhängig sind, ist die Lösung in den Variablen p , i , γ und y in dem betrachteten Regime großer Stromdichten invariant gegenüber der j_0 -Variation. Dies bedeutet, daß $y_{\text{eff}} \equiv \delta_{\text{eff}} j_0/I$, $\gamma_c \equiv \gamma(y_{\text{eff}})$ und γ_l unabhängig von j_0 sind. Die Dicke der aktiven Schicht variiert daher gemäß

$$\delta_{\text{eff}} \propto \frac{I}{j_0},$$

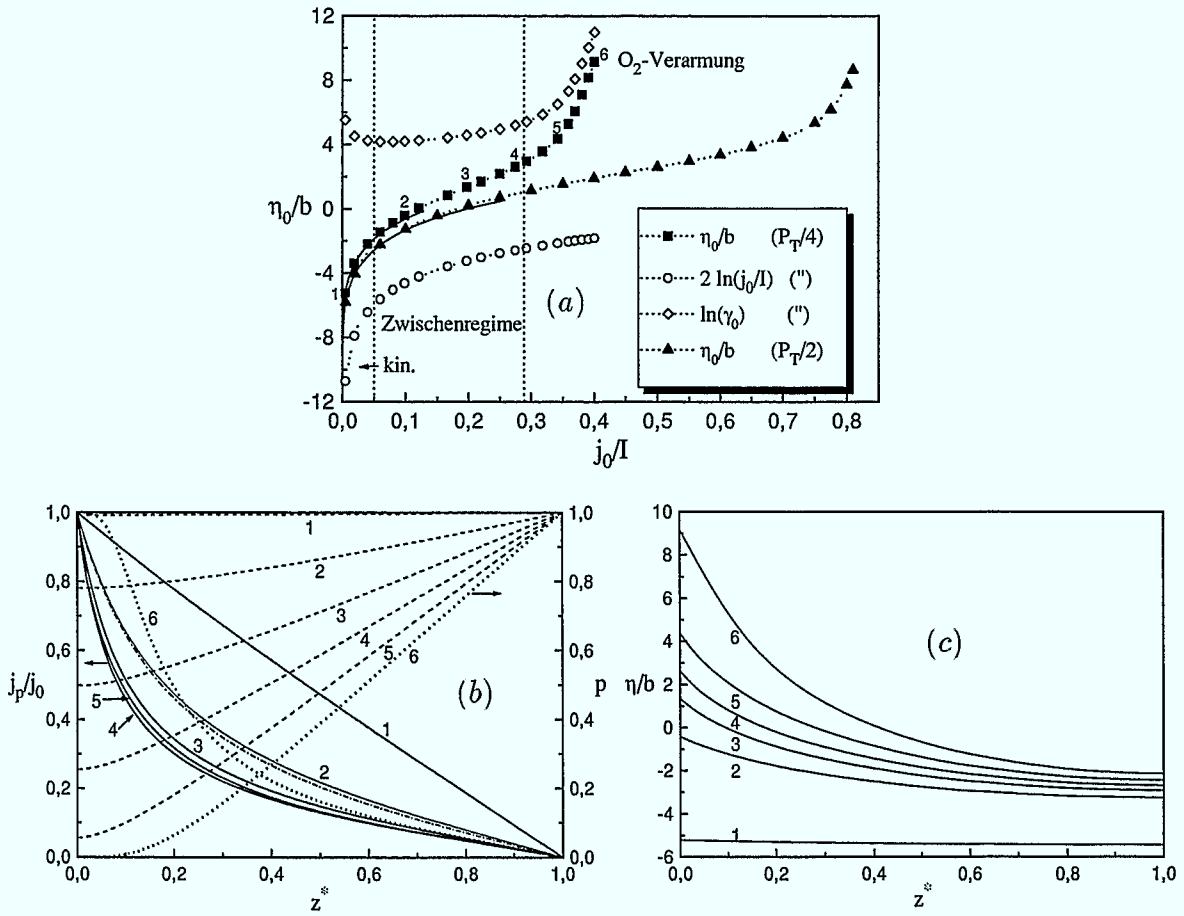


Abbildung 5.5: Gleiche Darstellung wie in Abb. 5.3 und 5.4 für Fall (3) mit $I/\sigma b = 100$ (schneller O_2 -Transport). Die numerischen Resultate des kompletten Gleichungssystems werden mit der analytischen Lösung aus Abschnitt 5.4.3 für den Fall $I \gg \sigma b$ (durchgezogene Linien in (a)) verglichen. Letztere Näherung ergibt gute Resultate im kinetischen Regime und in den Teilen des Zwischenregimes mit dominierendem $2b \ln(j_0/I)$ -Beitrag. Die - - - - - Linie in (b) stellt die approximative Lösung des j_p -Profils dar (Abschnitt 5.4.3).

mit einer Proportionalitätskonstanten von der Ordnung eins. Die Strom-Spannungs-Relation ist gegeben durch:

$$\eta_0 \approx b \ln \gamma_c - b \ln \frac{i^*}{I} + 2b \ln \frac{j_0}{I} + \frac{j_0}{\sigma}. \quad (5.44)$$

In der Tat stellt diese Gleichung, wie im folgenden deutlich werden wird, ein universelles asymptotisches Gesetz für die Polarisations-Spannung bei $j_0 \gg I$ dar.

Diese Betrachtungen gelten auch für den Fall (2) mit $I \sim \sigma b$, wie aus den Profilen $p(z^*)$ und $j(z^*)$ in Abb. 5.4 (b) ersichtlich ist ($I = \sigma b$). Offensichtlich schrumpft der aktive Teil der Katalysatorschicht für $j_0 \gg I$ wiederum auf eine dünne Schicht nahe

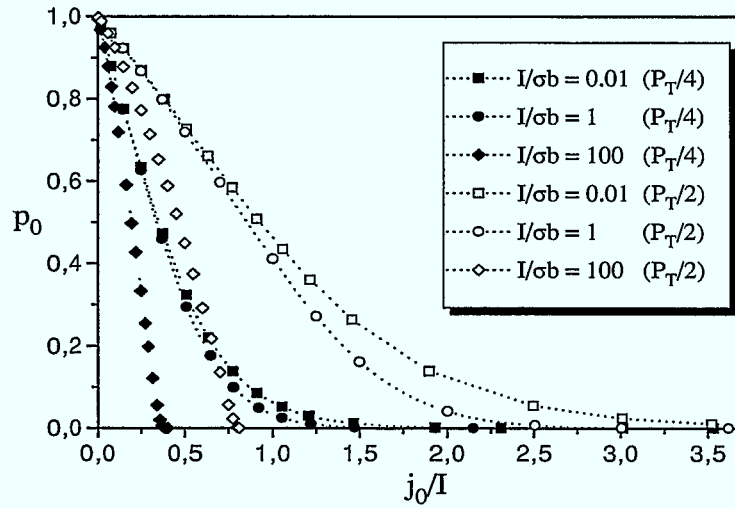


Abbildung 5.6: O_2 -Partialdruck an der Katalysatorschicht|Membran-Grenzfläche als Funktion von j_0 in den verschiedenen Parameterbereichen.

der Gasversorgerseite zusammen. Mit der gleichen Argumentation wie für den ersten Fall ist somit auch hier die Katalysatorschichtleistung durch Gl.(5.44) gegeben.

Die wichtigen Aussagen für diesen Abschnitt sind: In den Parameterregimen der Fälle (1) und (2) trägt für $j_0 \gg I$ nur ein Teil mit der Dicke $\delta_{\text{eff}} \approx I/j_0$ zur Stromerzeugung bei. In diesem Limes geben die inaktiven Bestandteile, die nicht mit O_2 versorgt werden, einen rein Ohm'schen Beitrag $\eta_{\text{Ohm}} = j_0/\sigma$ zur Überspannung. Über einen großen j_0 -Bereich, für $j_0 \gtrsim 0.5I$, ist der $2b \ln(j_0/I)$ -Term der dominierende Beitrag zur Überspannung — je größer $I/\sigma b$ ist, desto größer ist dieser Bereich.

Schnelle O_2 -Diffusion. In Fall (3) sehen die Profile von $p(z^*)$, $j(z^*)$ und $\eta(z^*)$, dargestellt in Abb. 5.5 (b) und (c), zunächst anders aus als in den zuvor diskutierten Fällen. Für $j_0 \ll I$ wird die Leistungs-Charakteristik gut durch die analytischen Ausdrücke aus **Abschnitt 5.4.3** angenähert, wie aus Abb. 5.5 (a) und (b) ersichtlich ist. Für $j_0 \gg \sigma b$ ist die aktive Zone demnach zunächst auf eine dünne Schicht nahe der Membranseite eingeschränkt. Effekte, die durch die O_2 -Verarmung entstehen, machen sich erst bei $j_0 \gtrsim 0.1 I$ bemerkbar.

Das Hauptmerkmal in der Polarisationskurve, Abb. 5.5 (a), ist ein starker Anstieg des Überpotentials bei $j_0 \sim I$ durch die Ohm'schen Verluste in der schlecht leitfähigen Elektrolytphase. Bemerkenswert ist folgende, in den Profilen in Abb. 5.5 (b) beobachtbare Tendenz: Die membrannahen Schichten, die bei kleinen j_0 den aktivsten Teil der Katalysatorschicht bilden, werden bei sehr großen j_0 wieder inaktiv. Trotz der schlechten Protonenleitfähigkeit werden die Protonen aufgrund eines großen Potentialabfalls

durch den membrannahen Teil getrieben, ohne in Reaktionen konsumiert werden zu können, da die O_2 -Moleküle, die bei konstantem Druck zugeführt werden, nicht dorthin gelangen. Mit weiter ansteigendem j_0 verschiebt sich die tatsächlich aktive Zone infolgedessen wieder in Richtung zur Gasversorgerseite. Damit bestehen bei sehr großen j_0 die gleichen Bedingungen wie in den Fällen (1) und (2) mit einer dünnen aktiven Schicht auf der Gasversorgerseite und einem linearen Ohm'schen Beitrag zu den Überspannungsverlusten durch die inaktive Zone der membrannahen Bereiche.

Der Grund für dieses Verhalten ist folgender: Mit zunehmendem j_0 müssen die Protonen- und die O_2 -Versorgungsrate in gleichem Maße ansteigen. Erstere wächst dadurch an, daß die absolute Potentialdifferenz über der Schicht ansteigt. Die O_2 -Versorgungsrate, die proportional zum Gradienten in p ist, kann jedoch nur durch die Abnahme der effektiven Schichtdicke proportional zu $1/j_0$ anwachsen, da die absoluten Grenzen der p -Variation fixiert sind, $0 < p < 1$, vgl. Abb. 5.3 (b), 5.4 (b) und 5.5 (b). Eine Möglichkeit zur Vermeidung der O_2 -Verarmung und der damit verbundenen Leistungseinbußen besteht infolgedessen darin, den O_2 -Partialdruck im Gasversorger proportional zu j_0 zu erhöhen.

5.5.2 Allgemeine Merkmale der Polarisationskurven

Polarisationskurven können nach den Ausführungen des vorherigen Abschnitts in drei Bereiche unterteilt werden, welche jeweils in Abb. 5.3-5.5 gekennzeichnet sind: ein *kinetisches Regime* (einfache Tafel-Abhängigkeit) für $j_0 \ll I$, ein *Zwischenregime* für $j_0 \sim I$ mit einem dominierenden Beitrag $\eta_{\text{int}} = 2b \ln(j_0/I)$ (*doppelte* Tafel-Steigung) und einem Regime bei größten j_0 , welches als *O_2 -Verarmungsregime* bezeichnet wird, da O_2 in diesem Regime vollständig in einer dünnen Schicht auf der Gasversorgerseite konsumiert wird. Verluste im O_2 -Verarmungsregime entstehen vor allem durch Ohm'sche Beiträge der inaktiven membrannahen Schicht.

Die Unterscheidung dieser Regime steht in direkter Beziehung zu den drei Parametern i^* , I und σ : (i) im kinetischen Regime werden die Polarisationsverluste v.a. durch den kinetischen Parameter i^* bestimmt; (ii) die dominierenden Effekte im Zwischenregime entstehen gleichwertig durch O_2 -Diffusions- und durch H^+ -Transporthemmungen; (iii) im O_2 -Verarmungsregime ist der Ohm'sche Beitrag mit der Steigung $1/\sigma$ dominant. Durch die Zuordnung dieser drei Regime in gemessenen Elektroden-Polarisationskurven sollte es also möglich sein, die Parameter i^* , b , I und σ aus einer einzigen Polarisationskurve abzuschätzen.

Der Effekt eines P_{O_2} -Anstiegs bei konstantem P_T wirkt sich in zweifacher Hinsicht aus: Erstens wird die O_2 -Diffusion verbessert. Falls p näher an p_T ist, reicht ein kleinerer

Gradient in p aus, um die O_2 -Versorgung zu gewährleisten, Gl.(5.14). Zweitens verbessert sich die Reaktionskinetik, da der Parameter i^* proportional zu $c_{O_2}^*$ und damit zu $P_{O_2}^*$ ist. Deshalb führt die Erhöhung von $c_{O_2}^*$ um einen Faktor β zu einem Beitrag $-b \ln \beta$ in η_0 . Der Nettoeffekt der Verdopplung von $c_{O_2}^*$ ist in Abb. 5.3-5.5 (a) dargestellt.

Je näher $P_{O_2}^*$ an P_T liegt, desto unbedeutender werden O_2 -Transporthemmungen und desto besser wird die Leistungs-Charakteristik durch den Grenzfall schneller O_2 -Zufuhr approximiert, vgl. **Abschnitt 5.4.3**. Der Grund dafür liegt in der hier benutzten Parametrisierung des O_2 -Transports durch Gl.(5.1). In diesem Ansatz wird ein molekularer Diffusionsmechanismus angenommen. Gradienten in P_T werden durch einen sehr schnellen viskosen Flußmechanismus ausgeglichen. Daher würde, falls $P_{O_2}^* = P_T$ wäre, nach Gl.(5.1) kein Druckgradient in der Kathode existieren und O_2 wäre stets homogen in der Schicht verteilt. Es sollte jedoch beachtet werden, daß aufgrund der Porengrößenverteilung, die in [Uch95/2] berichtet wird, der Gastransport strenggenommen in einem gemischten Regime mit molekularer Diffusion, Knudsen-Diffusion und viskosem Fluß betrachtet werden sollte [You70, Wak62]. Für $P_{O_2}^*$ nahe an P_T ist der hier benutzte Ansatz demnach vermutlich nicht adäquat.

5.5.3 Optimale Dicke der Katalysatorschicht

In **Abschnitt 5.4.1** wurde die l -Abhängigkeit der Leistungs-Charakteristik unter dem Aspekt der Invarianz des Gleichungssystems Gl.(5.14)-(5.16) diskutiert. Wird l in Relation zu einer Referenzdicke l_c geändert, erhält man einen um $2b \ln(l_c/l)$ verschobenen Potentialabfall bei einer Veränderung von j_0 um einen Faktor $\propto l_c/l$.

Hier wird explizit die *Reskalierung* von l_c/l um einen Faktor k betrachtet.

- Wäre die Leistungs-Charakteristik im Originalsystem (Dicke l) durch den Ausdruck $\eta_0(j_0) = 2b \ln j_0$ gegeben, würde sie im reskalierten System (Dicke $\tilde{l} = l/k$) durch

$$\tilde{\eta}_0(\tilde{j}_0) = 2b \ln j_0 + 2b \ln k = 2b \ln(kj_0) = 2b \ln \tilde{j}_0 = \eta_0(\tilde{j}_0)$$

bestimmt, wobei $\tilde{j}_0 = kj_0$ ist. Die Überspannungen η_0 und $\tilde{\eta}_0$ wären demnach in beiden Systemen identische Funktionen von j_0 . In diesem Fall würde die Reskalierung die Funktion $\eta_0(j_0)$ auf sich selbst abbilden.

- Falls die Leistungs-Charakteristik durch $\eta_0(j_0) = b \ln j_0$ gegeben wäre, würde die Reskalierung zu

$$\tilde{\eta}_0(\tilde{j}_0) = \eta_0(\tilde{j}_0) + b \ln k$$

führen, d.h. die Überspannung bestünde aus einem Term für das Originalsystem plus einer konstanten Verschiebung um $b \ln k$.

Bezogen auf die zuvor diskriminierten drei Regime in Elektroden-Polarisationskurven bedeutet dies:

Im kinetischen Regime, in welchem die Leistungs-Charakteristik durch den Term $b \ln(j_0/i^*)$ (einfaches Tafel-Gesetz) bestimmt wird, führt ein kleineres l ($k > 1$) zu Polarisationsverlusten, die um $b \ln k$ größer sind. *Reaktionshemmungen*, repräsentiert durch i^* , dominieren in diesem Regime und natürlich führt, falls l kleiner wird, eine kleinere effektive Reaktionsoberfläche zu einer schlechteren Gesamt-Charakteristik, vgl. Gl.(5.5). Solange l kleiner als die Reaktions-Penetrationstiefe $l_c(\eta)^{\dagger}$ ist, befindet sich das System im kinetischen Regime und die Zunahme von l führt zur Verminderung der reaktionsbedingten Verluste.

Im Zwischenregime, mit dem dominierenden Beitrag $2b \ln j_0$ zu η_0 , ist die Leistungs-Charakteristik l -unabhängig. Das System kommt für $l > l_c(\eta)$ in das Zwischenregime und die Verbesserung der Reaktionsoberfläche mit zunehmendem l führt nicht zu einer Verbesserung der Gesamt-Charakteristik, da die zusätzlichen Reaktionsplätze aufgrund von *Transporthemmungen* nicht genutzt werden können.

Im O₂-Verarmungs-Regime dominieren die H⁺-*Transporthemmungen*. Diese werden bei kleineren l gemindert. In diesem Regime ist der Effekt von l auf die Überspannung gegeben durch

$$\tilde{\eta}_0(\tilde{j}_0) = \eta_0(\tilde{j}_0) + (1 - k) \tilde{l} \frac{\tilde{j}_0}{\sigma_{\text{el}}}.$$

Der beste Kompromiß zwischen Verlusten durch die Reaktionskinetik einerseits und Transporthemmungen andererseits ist folglich im Zwischenregime realisiert. Im kinetischen Regime ist die Schicht *zu dünn* und im O₂-Verarmungsregime ist die Schicht *zu dick*. Infolgedessen existiert für eine vorgegebene Stromdichte j_0 oder ein vorgegebenes j_0 -Intervall bei fixierter Komposition eine optimale Schichtdicke l_{opt} .

In Abb. 5.7 wird das hier diskutierte *Schichtdicken-Paradigma* in Form eines „Phasendiagramms“ dargestellt, welches auf folgende Weise konstruiert wird: Bei fixierter Komposition der Schicht und für eine vorgegebene Referenzdicke l_{ref} kann die Polarisationskurve wie in Abb. 5.3-5.5 dargestellt werden. Durch den Vergleich der berechneten Polarisationskurve mit derjenigen Modellkurve, die exakt die doppelte Tafel-Steigung hat, kann das Zwischenregime identifiziert werden. Falls die Grenzen dieses Regimes auf der j_0 -Achse für l_{ref} bekannt sind, kann das komplette Phasendiagramm konstruiert werden. Dabei wird benutzt, daß die j_0 -Grenzen des Zwischenregimes umgekehrt

[†] l_c ist eine exponentiell abnehmende Funktion von η .

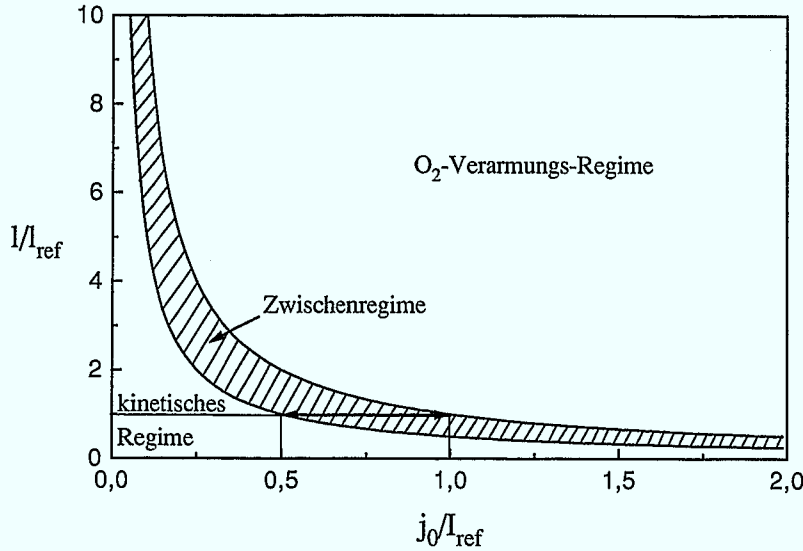


Abbildung 5.7: „Phasendiagramm“ der Kathoden-Katalysatorschicht, das darstellt, welche Dicke l eine Schicht bestimmter Komposition haben sollte, die in einem vorgegebenen j_0 -Intervall betrieben werden soll. Minimale Überspannungsverluste sind im Zwischenregime realisiert. Im kinetischen Regime ist die Schicht zu dünn (Reaktionshemmungen), im O_2 -Verarmungsregime ist die Schicht zu dick (Massentransporthemmungen).

proportional zu l sind. Eine Elektrode mit dem in Abb. 5.7 dargestellten Phasendiagramm besitzt bei der Referenzdicke l_{ref} die optimale Leistungs-Charakteristik für $0.5 < j_0/I_{\text{ref}} < 1.0$, wobei $I_{\text{ref}} = 4FP_T D^0/RTl_{\text{ref}}$ ist. Falls die Brennstoffzelle bei kleineren j_0 betrieben werden soll, muß die Elektrodendicke erhöht werden, damit die Leistungs-Charakteristik weiterhin in das Zwischenregime fällt und Polarisationsverluste minimal sind. Für den Betrieb bei größeren j_0 sollte l relativ zu l_{ref} verkleinert werden, um die Transporthemmungen zu minimieren.

5.5.4 Abschätzungen der Parameterwerte

Abschätzungen der Elektrodenparameter sind

$$I \approx 0.3 \text{ A cm}^{-2}, \quad (5.45)$$

$$\sigma b \approx 0.1 \text{ A cm}^{-2}, \quad (5.46)$$

erhalten mit $T = 350 \text{ K}$, $P_T = 2 \text{ atm}$, $P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, $l = 10 \text{ } \mu\text{m}$, $D^0 = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\sigma_{\text{el}} = 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ und $b = 30 \text{ mV}$ [Spr93]. Die mit diesen Parameterwerten berechnete Polarisationskurve ist in Abb. 5.8 zusammen mit anderen Kurven, in denen Parameter variiert wurden, dargestellt.

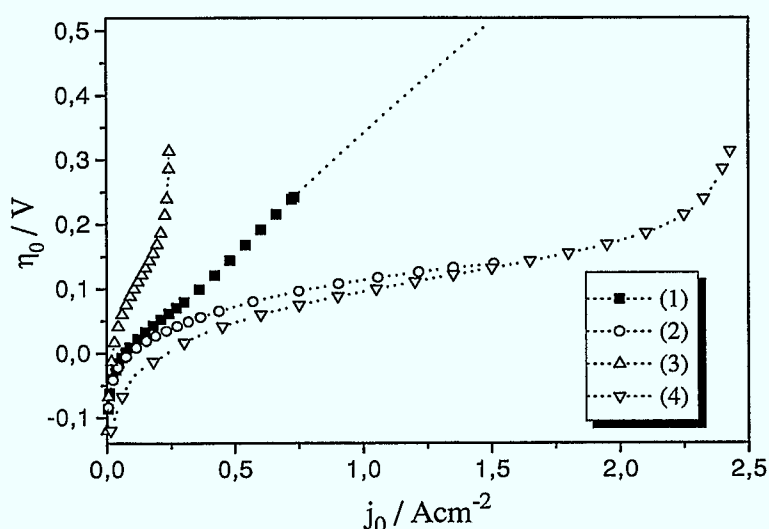


Abbildung 5.8: Dimensionale Darstellung der Polarisationskurve mit den Parametern $b = 30$ mV, $I = 0.3$ A cm $^{-2}$ und $\sigma b =$ (1) 0.1 A cm $^{-2}$, (2) 30 A cm $^{-2}$, (3) 0.003 A cm $^{-2}$. Aus Gründen der Einfachheit wurde $i^* = 0.1$ A cm $^{-2}$ gesetzt, da der Effekt von i^* einfach zu überblicken ist: Eine Abnahme von i^* um eine dezimale Einheit fügt einen Beitrag von 70 mV zu η_0 hinzu. Kurve (4) wurde mit $I = 3$ A cm $^{-2}$, $\sigma b = 0.03$ A cm $^{-2}$ und $i^* = 1$ A cm $^{-2}$ berechnet.

Es sollte möglich sein, die bisher getroffenen Aussagen über Leistungs-Charakteristiken in verschiedenen Regimen durch die Bestimmung der relevanten Parameter aus unabhängigen Messungen zu überprüfen.

5.6 Kompositions-Abhängigkeit

In Abb. 5.7 wurde demonstriert, wie für eine gegebene Komposition der Schicht die Dicke optimiert werden kann, wenn der Zielbereich der Stromdichten, in welchem die Brennstoffzelle betrieben werden soll, vorgegeben ist. In diesem Abschnitt werden die Routen zur Optimierung der Komposition untersucht. Die Katalysatorschicht-Komposition kann durch die Variation der Gehalte an PFSI, PTFE, Pt oder C kontrolliert werden [Uch95/1, Uch95/2]. Hier wird explizit der Effekt des PFSI-Gehalts betrachtet. Protonen-Leitfähigkeit, O $_2$ -Diffusion und elektrochemisch aktive Oberfläche werden als dessen Funktionen parametrisiert.

5.6.1 Perkulations-Eigenschaften

Als Grundstruktur der Schicht bildet die Kohlenstoffphase eine stabile Matrix für die Porenräume, die entweder frei oder mit PFSI gefüllt sein können. Das Gesamtporenvolumen ist $V_V = \vartheta V$, wobei V das totale Volumen der Katalysatorschicht ist. Das Problem der Verteilung von freien Poren und von Poren, die mit PFSI-Anteilen gefüllt sind, wird auf ein Gittermodell abgebildet. Es existieren zwei Varianten für die Betrachtung der Perkulationseigenschaften auf einem Gitter [Sta94]:

Gitterplatz-Perkolation: Gitterplätze repräsentieren die Makroporenräume.

Verbindungs-Perkolation: Gitterplatz-Verbindungen repräsentieren die Makroporenräume.

Der Anteil der mit PFSI besetzten Gitterplätze oder Gitterplatzverbindungen wird mit x bezeichnet. Der Elektrolyt-Volumenanteil bezogen auf das Gesamtvolumen ist somit $X = \vartheta x$. Ein volumenumspannendes Netzwerk (Cluster) von PFSI-Anteilen bildet sich oberhalb der Perkulationsschwelle, d.h. falls $x > x_c$ ist. Unterhalb von x_c existieren lediglich lokale PFSI-Cluster. Perkulationsschwellen haben verschiedene Werte für unterschiedliche Gittertypen und für die beiden unterschiedlichen Varianten von Perkulationsmodellen, vgl. **Abschnitt 1.5** (Tab. 1.2).

Da O_2 -Diffusion und Protonen-Leitfähigkeit konkurrierende Effekte in den Makroporenräumen sind, sollten sowohl die *freien* Makroporen als auch die *mit PFSI gefüllten* Makroporen volumenumspannende Cluster bilden, d.h. sowohl x als auch $1 - x$ sollten oberhalb von x_c sein.

Die Protonenleitfähigkeit in der Schicht wird parametrisiert durch

$$\sigma(x) = \sigma_s \frac{(x - x_c)^t}{(1 - x_c)^t} \Theta(x - x_c). \quad (5.47)$$

Perkulationstyp-Abhängigkeiten dieser Art wurden für eine Reihe theoretischer Gittermodelle [Isi92, Sta94] und in experimentellen Untersuchungen für eine große Klasse ungeordneter Komposit-Materialien berichtet [Bal94]. Die kritischen Exponenten t sind universell, d.h. unabhängig von den mikroskopischen Eigenschaften und von der Struktur des Komposits, jedoch abhängig von der Dimension des Systems. In drei Dimensionen gilt $t \approx 2$ [Isi92, Sta94].

Die Perkulationsgrenzen x_c hingegen sind abhängig von der Geometrie des Gitters. Falls der Porenraum stark vernetzt ist, d.h. eine hohe Koordinationszahl aufweist, ist

x_c klein. In einer dichtest-gepackten, regulären Struktur von Poren, in welcher eine einzelne Pore von 12 nächsten-Nachbarn umgeben ist, gilt $x_c \approx 0.12$ für die Perkolation auf den Porenverbindungen („bond-percolation“). Schwach vernetzte Porenräume, wie z.B. eine Diamantgitter-ähnliche Anordnung, haben Perkulationsgrenzen von $x_c \approx 0.4$. Hier werden Werte im Bereich $x_c \sim 0.1-0.2$ angenommen. $\sigma_s = \sigma(x = 1)$ ist die Protonen-Leitfähigkeit der Schicht, wenn deren Porenräume vollständig mit PFSI gefüllt sind. In σ_s sind alle Informationen über die mikroskopischen Eigenschaften des Protonentransports enthalten (Abhängigkeit vom EW, vom Wassergehalt usw.).

Die Hauptpfade der O_2 -Versorgung gehen durch die freien Porenräume. Die x -Abhängigkeit des in Gl.(5.1) eingeführten Parameters I wird durch die Gleichung

$$I(x) = I_s \frac{\Theta(1-x-x_c)(1-x-x_c)^t + d_0 \{1 + (1-x)^t \exp(-(1-x-x_c)/2)\}}{(1-x_c)^t + d_0 \{1 + \exp(-(1-x_c)/2)\}} \quad (5.48)$$

parametrisiert, welche auf den gleichen Perkolationstyp-Abhängigkeiten basiert [Isi92, Sta94, Bal94]. Der Koeffizient d_0 steht für eine Restdiffusivität durch Mikroporen innerhalb der Agglomerate oder durch Polymer-Material, da diese Pfade passierbar bleiben, auch wenn alle Makroporen durch PFSI „blockiert“ sind. Üblicherweise sind die zuletzt diskutierten Beiträge jedoch klein. I_s ist die Diffusivität des offenen Systems, welches keinerlei PFSI enthält.

Der Parameter für i^* ist proportional zur spezifischen Pt|PFSI-Grenzfläche, welche sowohl für Protonen als auch für O_2 zugänglich ist,

$$i^*(x) = i_s^* x \mathcal{P}(x) \left\{ 1 - [1 - (1-x)\mathcal{P}(1-x)]^Z \right\}. \quad (5.49)$$

i_s^* ist die optimale Austauschstromdichte für den hypothetischen Fall, daß alle Pt-Teilchen (auf der äußeren Agglomerat-Oberfläche) mit PFSI kontaktiert sind und daß alle diese Plätze für Protonen und O_2 -Moleküle erreichbar sind. In der Realität ist jedoch nur der Anteil x aller Pt-Teilchen mit PFSI in Kontakt (zweiter Faktor auf der rechten Seite in Gl.(5.49)). Die anderen Faktoren in Gl.(5.49) berücksichtigen, wie durch x die Zugänglichkeit der Pt-Plätze für Protonen und O_2 -Moleküle reguliert wird.

Die *bedingte* Wahrscheinlichkeit $\mathcal{P}(x)$ korrespondiert zu folgender Fragestellung: Wenn ein Gitterplatz (oder eine Verbindung) besetzt ist (*dies ist die Bedingung*) — wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß er außerdem zum unendlich ausgedehnten, vernetzten Cluster der besetzten Gitterplätze (Verbindungen) gehört? Dieser Term beschreibt also die Zugänglichkeit für Protonen. Der $\{\}$ -Term in Gl.(5.49) ist der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, mit der sich unter den Z nächsten Nachbarn eines gefüllten Gitterplatzes (bzw. unter den Z Verbindungen, die zu einer gefüllten Verbindung führen), ein

Gitterplatz (eine Verbindung) befindet, der nicht gefüllt ist und der außerdem zum probenumspannenden Netzwerk nicht gefüllter Gitterplätze (Verbindungen) gehört. Durch diesen Term wird der Anschluß des betrachteten Pt|PFSI-Elements an das Gasporen-Netzwerk berücksichtigt.

$\mathcal{P}$ wird parametrisiert mit der Funktion

$$\mathcal{P}(x) = \exp(-(x - x_m)) \left(\frac{x - x_c}{x_m - x_c} \right)^s \Theta(x_m - x) \Theta(x - x_c) + \Theta(x - x_m). \quad (5.50)$$

Für $x \geq x_m$ ist $\mathcal{P} = 1$. Spezifische Werte von x_m , ebenso wie von x_c , sind abhängig vom Gittertyp und von der Art des Perkolationsproblems, auf welches das Modell des Porenraums abgebildet wird. Kritische Exponenten s können wiederum aus theoretischen/experimentellen Untersuchungen an ungeordneten Komposit-Materialien entnommen werden [Bal94, Isi92, Sta94]. Aufgrund dieser Untersuchungen erscheint ein Wert $s = 0.4$ vernünftig. x_m ist ein Parameter, der angepaßt wird, um einen glatten, stetig differenzierbaren Verlauf von $\mathcal{P}$ zu bekommen.

x -Abhängigkeiten der drei Schlüsselparameter der Schicht sind in Abb. 5.9 dargestellt. Es werden eine Perkolationsgrenze $x_c = 0.1$ sowie ein Wert $x_m = 0.5$ benutzt. Hier

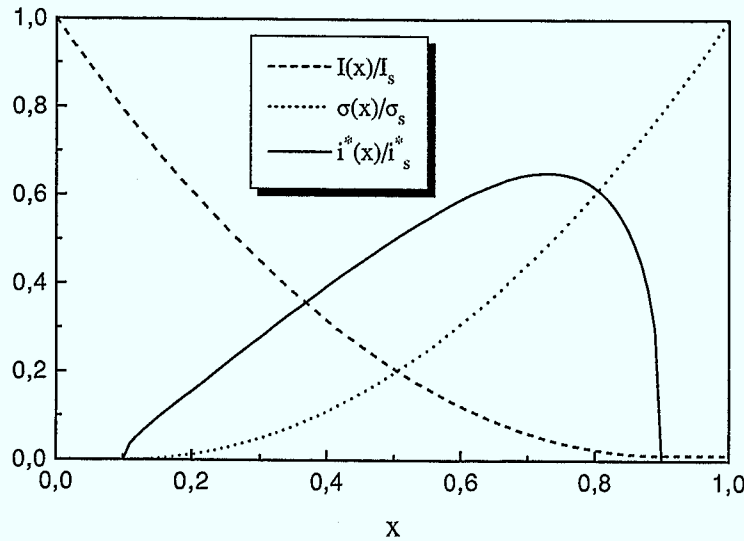


Abbildung 5.9: Abhängigkeit der Schlüsselparameter der Schicht von der Komposition. Dargestellt sind die Perkolationstyp-Abhängigkeiten von σ , I und i^* als Funktionen des Anteils x der mit PFSI gefüllten Poren (Porenverbindungen). Die Kurven wurden auf das jeweilige Optimum normiert (Index s). Die Perkolationsgrenze ist $x_c = 0.1$ ($x_m = 0.5$). Der Parameter für die O_2 -Restdiffusion ist $d_0 = 0.01$.

werden mithin exzellente Perkolationseigenschaften der Schicht vorausgesetzt, wie sie

für Verbindungs-Perkolation in einer dichtest-gepackten Struktur auftreten. Für Z wird entsprechend ein großer Wert angenommen, $Z \approx 8 - 10$.

Bevor die Auswirkungen auf die Leistungs-Charakteristik im nächsten Abschnitt diskutiert werden, können aus Abb. 5.9 und Gl.(5.49) bereits wichtige Schlüsse über die Katalysatorausnutzung gezogen werden. Aus Gl.(5.49) folgt, daß nur der Anteil $x \mathcal{P}(x) \{1 - [1 - (1 - x)\mathcal{P}(1 - x)]^Z\}$ der Pt-Teilchen auf den äußeren Agglomerat-Oberflächen elektrochemisch aktiv sein kann. Mit der in Abb. 5.9 spezifizierten Perkolationsschwelle von $x_c = 0.1$ beträgt der maximal nutzbare Katalysatoranteil ca. 65%. In dieser Zahl sind jedoch noch nicht die Effekte durch Reaktions- und Transporthemmungen enthalten, die in **Abschnitt 5.5.3** untersucht wurden. Der Verlauf der $i^*(x)$ -Relation, d.h. der Relation für den nutzbaren Pt-Anteil, ist asymmetrisch — verschoben zugunsten eines größeren Anteils PFSI-gefüllter Poren. Das Maximum wird erreicht bei $x_{\text{opt}} \approx (1 - x_c)$. Die Protonenzufuhr ist demzufolge unter dem Aspekt optimaler Pt-Ausnutzung wichtiger als die O_2 -Zufuhr, da letztere leichter gewährleistet werden kann. In einer Kompositschicht mit schlechteren Perkolationseigenschaften (x_c größer, Z kleiner) wäre die maximal mögliche Pt-Ausnutzung schlechter und der Kurvenverlauf von $i^*(x)$ wäre symmetrischer ($x_{\text{opt}} \approx 0.5$).

5.6.2 Polarisationskurven

Polarisationskurven von Katalysatorschichten mit variierender Komposition sind in Abb. 5.10 dargestellt. Hier wurden die Parameter $I_s = 1 \text{ A cm}^{-2}$, $\sigma_s b = 1 \text{ A cm}^{-2}$

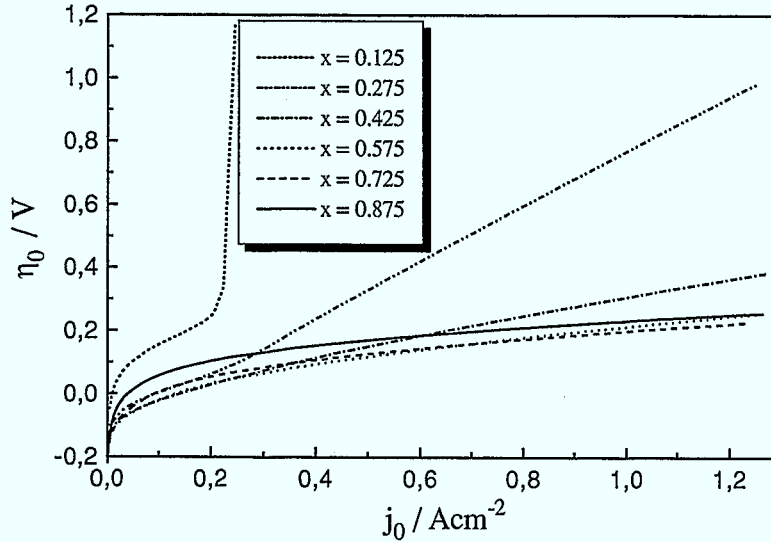


Abbildung 5.10: Mit den Gleichungen aus **Abschnitt 5.4.1** berechnete Katalysatorschicht-Polarisationskurven bei verschiedenen Kompositionen, d.h. mit variablem x , für $I_s = 1 \text{ A cm}^{-2}$, $\sigma_s b = 1 \text{ A cm}^{-2}$, $d_0 = 0.01$ und die in Abb. 5.9 dargestellten Parametrisierungen.

und $d_0 = 0.01$ benutzt. Für $j_0 < 0.7 \text{ A cm}^{-2}$ werden die besten Polarisations-eigenschaften mit $x \approx 0.575$ erhalten. Für größere j_0 ergibt sich mit größerem x eine bessere Polarisations-Charakteristik, da Ohm'sche Verluste dadurch reduziert werden. Die durch Variationen von I_s und $\sigma_s b$ erzeugten Tendenzen sind: Falls das Verhältnis $I_s/\sigma_s b$ ansteigt, wird eine bessere Leistung mit größerem x erzielt, da die Protonen-Leitfähigkeit der bestimmende Prozeß wird. Falls $I_s/\sigma_s b$ so groß wird, daß keine Perkolations in der O_2 -Diffusion benötigt wird,[§] wird die optimale Leistung mit $x \approx 1$ erhalten.

Die Relation zwischen Makro- und Mikroporen-Diffusion ist abhängig vom Betriebsdruck. Bei kleinem Druck ist die Mikroporen-Diffusion verhältnismäßig klein im Vergleich zur Makroporen-Diffusion, d.h. d_0 ist klein. Die O_2 -Verarmung der Schicht setzt daher bereits bei kleinerem j_0 ein. Mit kleinerem d_0 wird die optimale Leistung für kleinere x gefunden.

Der Effekt der Schichtdicke ist in Abb. 5.11 dargestellt. Bei größerer Dicke ist x_{opt} größer. Bei doppelter Schichtdicke (im Vergleich zur Referenz-Dicke) ist $x_{\text{opt}} \approx 0.575$ - 0.725 , wohingegen bei halber Schichtdicke $x_{\text{opt}} \approx 0.425$ - 0.575 .

[§]Falls insbesondere die Restdiffusivität der Schicht ausreichend groß ist!

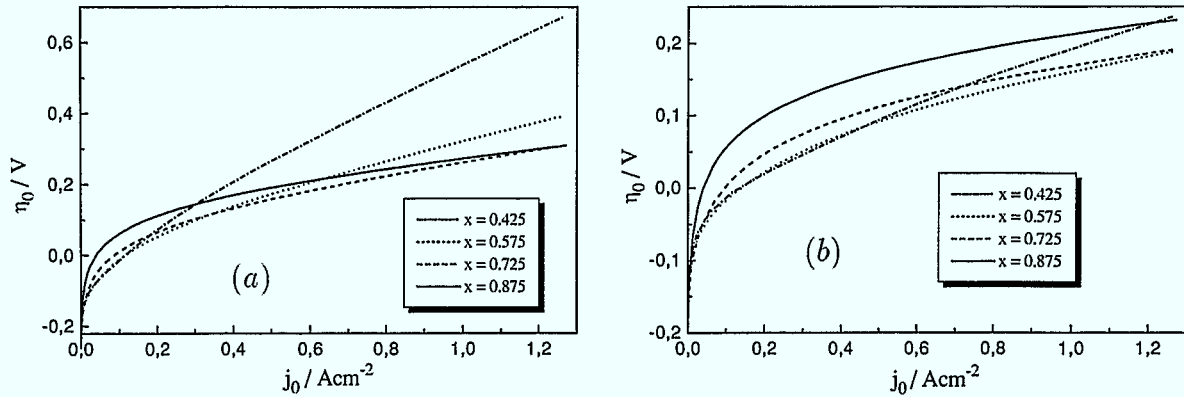


Abbildung 5.11: Gleiche Darstellung berechneter Polarisations-Kurven wie in Abb. 5.10 bei (a) doppelter Schichtdicke, (b) halber Schichtdicke.

5.6.3 Vergleich mit experimentellen Daten

Eine systematische Untersuchung kompositionsabhängiger Effekte wurde von Uchida et al. [Uch95/1, Uch95/2] durchgeführt. In dieser Untersuchung wurden sowohl der PFSI- als auch der PTFE-Gehalt variiert. Für einen systematischen quantitativen Vergleich der Daten wäre es erforderlich, die Werte der Parameter x_c , Z , I_s , d_0 , $\sigma_s b$ und i_s^* aus unabhängigen experimentellen Untersuchungen zu kennen. Da diese jedoch nicht zur Verfügung stehen, wird für den Vergleich mit den experimentellen Daten ein bestimmter Parametersatz fixiert. Anschließend wird allein x variiert, um verschiedene PFSI-Gehalte zu simulieren. Der Vergleich der berechneten Kurven mit den experimentellen Daten ist in Abb. 5.12 (a) dargestellt. Die angeglichenen Kurven beinhalten Überpotential-Verluste in der Membran (Flemion, 100 μm dick, Leitfähigkeit 0.05 S cm^{-1} , Annahme rein Ohm'scher Verluste) und in der Kathoden-Katalysatorschicht; kleine Überpotentialverluste in der Anode wurden vernachlässigt. Die Parameterwerte $b = 31 \text{ mV}$, $I_s = \sigma_s b = 0.72 \text{ A cm}^{-2}$ wurden benutzt.

Zwischen dem PFSI-Gehalt μ_{PFSI} (in mg cm^{-2}) und x wurde eine lineare Relation angenommen:

$$x = 0.71 (\text{mg cm}^{-2})^{-1} \mu_{\text{PFSI}}.$$

Der Proportionalitätsfaktor wurde aus der Bedingung bestimmt, daß die Sättigung des Porenraums mit PFSI, d.h. $x = 1$, zu $\mu_{\text{PFSI}} = 1.4 \text{ mg cm}^{-2}$ korrespondiert. Mit dem kleinen Wert $x_c = 0.1$ und $x_m = 0.5$ ergibt sich für $j_0 < 0.6 \text{ A cm}^{-2}$ eine erstaunlich gute Übereinstimmung in Abb. 5.12 (a). Bei größerem j_0 macht sich jedoch offenbar der Effekt der „Überflutung“ der Kathode bemerkbar, welcher in der Modellberechnung nicht berücksichtigt wurde.

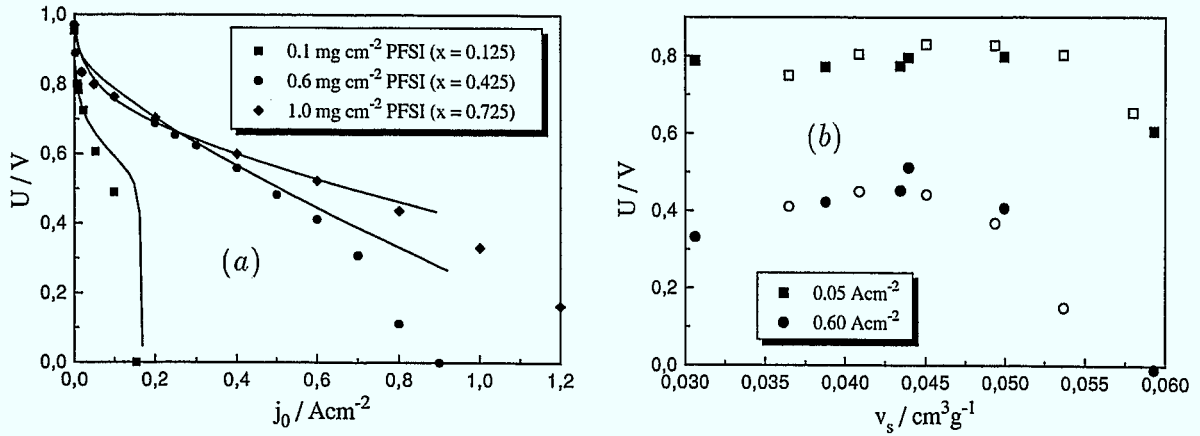


Abbildung 5.12: Vergleich des Modells mit experimentellen Daten von Uchida et al. [Uch95/1, Uch95/2] für die Kompositions-Abhängigkeit. (a) Strom-Spannungs-Kurven (Elektrolyt-Membran + Kathoden-Katalysatorschicht), (b) Kompositions-Abhängigkeit der Klemmenspannung bei verschiedenen fixierten j_0 . Die angepaßten Kurven wurden im Modell mit $b = 31 \text{ mV}$, $I_s = \sigma_s b = 0.72 \text{ A cm}^{-2}$ berechnet. Eine lineare Relation zwischen PFSI-Gehalt und x wurde benutzt, Gl.(5.51). In (b): gefüllte Symbole sind experimentelle Daten, offene Symbole sind berechnete Daten.

In Abb. 5.12 (b) wird die theoretisch berechnete Kompositions-Abhängigkeit der Überspannung bei verschiedenen j_0 mit experimentellen Daten verglichen. Dabei wurde folgende empirische Relation für den Zusammenhang zwischen dem freien spezifischen sekundären Porenvolumen v_s und x benutzt:

$$v_s = -0.0285 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} x + 0.06154 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}, \quad (5.51)$$

welche auf Daten aus [Uch95/2] basiert. Die berechneten Kurven reproduzieren die korrekten Tendenzen der Kompositions-Abhängigkeit. Die Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Punkten, welche bei großen v_s , d.h. kleinen x , sichtbar wird, könnte durch die endliche Größe der Schicht und durch Oberflächeneffekte entstehen, welche in dem Modell vernachlässigt wurden: Es gibt eine garantierte Reaktionsfläche an der Grenzfläche zwischen Gasporen-Clustern endlicher Größe und Pt|PFSI-Teilchen, welche die Membran kontaktieren.

5.7 Fazit

In diesem Kapitel wurde ein einfaches phänomenologisches Modell der Kathoden-Katalysatorschicht in PEFC vorgestellt. Das Hauptziel bei der Entwicklung und der

Untersuchung dieses Modells war die Abwägung von Effekten durch O_2 -Diffusion, Protonen-Leitfähigkeit und die Kinetik der elektrochemischen ORR-Reaktion. Die Katalysatorschicht ist ein Drei-Phasen-Kompositsystem (Pt/C-Matrix, Gasporen, Elektrolyt). Die Leistungs-Charakteristik wurde in einem makrohomogenen Ansatz berechnet, in welchem drei effektive Parameter (I , i^* , σb) die Funktionen repräsentieren. Die wesentlichen Resultate der Untersuchung, welche ungeachtet der einfachen Struktur des Modells Relevanz für reale Katalysatorschichten haben, sind:

Eindringtiefe. Es existiert eine charakteristische Dicke l_c , welche die Eindringtiefe der Reaktionszone in die Schicht repräsentiert. Diese wurde für den Fall kleiner Überpotentiale in **Abschnitt 5.3** bestimmt. l_c ist eine wichtige Orientierungsmarke für die optimale Schichtdicke mit homogener Katalysatorausnutzung und minimierten Überspannungsverlusten. Bei größeren Überpotentialen, bei denen die Reaktionsrate durch die Tafel-Gleichung beschrieben wird, vgl. **Abschnitt 5.4**, nimmt l_c exponentiell mit dem Überpotential ab [Eik98/2]. Falls Protonen-Stromdichten größer als der für die Sauerstoffzufuhr charakteristische Parameter I werden, trägt nur noch eine Schicht der Dicke $\delta_{\text{eff}} \propto I/j_0$ aktiv zur Umsetzung bei, vgl. **Abschnitt 5.5.1**.

Regime. In den Elektrodenpolarisationskurven aus **Abschnitt 5.5** wurden drei Regime mit Dominanz unterschiedlicher Effekte diskriminiert: ein *kinetisches Regime* bei sehr kleinen j_0 , in welchem die Reaktionskinetik der dominierende Effekt ist, wobei die Reaktionsraten homogen über die Schichtdicke verteilt sind ($l_c > l$) — die Polarisationskurve weist in diesem Regime die einfache Tafel-Charakteristik auf; ein *Zwischenregime*, in welchem sowohl O_2 - als auch Protonen-Transporthemmungen für eine inhomogene Verteilung der Reaktionsraten sorgen ($l_c \sim l$) — Tafel-Charakteristik mit doppelter Tafel-Steigung; ein *O_2 -Verarmungsregime*, in welchem nur noch ein geringer Teil der Schicht mit der Dicke δ_{eff} aktiv genutzt wird — Ohm'sche Effekte des Protonen-Transports dominieren.

Schichtdicken-Phasendiagramm. Bei fixierter Komposition kann ein Phasendiagramm erstellt werden, welches die Beziehung zwischen der optimalen Schichtdicke und dem Zielbereich der Protonen-Stromdichte im Brennstoffzellen-Betrieb veranschaulicht. Der optimale Kompromiß zwischen Verlusten durch die ORR-Kinetik und Massentransportverlusten ist im *Zwischenregime* realisiert. Die Bestimmung der optimalen Schichtdicke ist ein Problem der Abwägung von Produktionskosten (Pt- und PFSI-Gehalte) gegenüber Betriebskosten (Wirkungsgrad).

Komposition. Der Effekt der Katalysatorschicht-Komposition auf die Polarisationsverluste wurde untersucht. Die drei Hauptparameter des Modells wurden als

Funktionen des variablen PFSI-Gehalts parametrisiert. Berechnete Polarisationskurven befinden sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten. Bei vorgegebener Protonen-Stromdichte kann aus diesen Berechnungen die optimale Komposition bestimmt werden.

Katalysatorausnutzung. Mehrere Faktoren begrenzen den Pt-Nutzungsgrad:

- (i) nur Pt-Teilchen auf den Agglomeratoberflächen können in Kontakt mit PFSI und somit zugänglich für Protonen sein (Abb. 5.1);
- (ii) nur der Anteil $x \mathcal{P}(x) \{1 - (1 - (1 - x)\mathcal{P}(1 - x))^Z\}$ der Pt-Plätze auf den Agglomeratoberflächen ist elektrochemisch aktiv (Pt|PFSI-Kontakte, die sowohl für Protonen als auch für O_2 -Moleküle zugänglich sind); in dem Beispiel in Abb. 5.9 betrug dieser Anteil ca. 65%;
- (iii) wegen Massentransportbeschränkungen trägt nur ein Teil der Dicke l_c (Protonen-Transporthemmungen) bzw. δ_{eff} (O_2 -Transporthemmungen) effektiv zur elektrochemischen Umsetzung bei. Es existieren also zwei verschiedene Reaktions-Penetrations-Tiefen infolge der zwei verschiedenartigen Transporthemmungen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Bewertung

6.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte des *Protonen-Transports* in *Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen* (PEFC) unter stationären, isothermen Bedingungen untersucht. Die Motivation für diese anwendungsorientierte Arbeit lieferte die derzeit vielversprechende Perspektive für die breitflächige Nutzung dieser Niedertemperatur-Energie-wandler, übliche Betriebstemperaturen sind $< 100^{\circ}\text{C}$, in mobilen Anwendungen (Pkw, Busse). Die *Materialaspekte*, die dabei betrachtet wurden, stehen in Relation zu der Fragestellung, wie Materialien zugeschnitten oder gestaltet werden müssen, die den Anforderungen in PEFC optimal gerecht werden und zu akzeptablen Kosten hergestellt werden können.

Das besondere Element in PEFC sind die *Polymer-Elektrolyt-Membranen* (PEM), die als Protonenleiter, mechanische Stabilisatoren und Separatoren der elektrodenseitigen Gasräume dienen. Die ausschlaggebende Größe für die Funktion von PEM ist deren *Wassergehalt*: Die Protonen-Leitfähigkeit ist optimal, falls die Membran bis zur Sättigung mit Wasser gefüllt ist. Aus dieser Bedingung resultieren eine Reihe von spezifischen physikalischen Eigenschaften und Problemen, von denen einige in dieser Arbeit untersucht wurden. Zentrales Thema hierbei waren die *perfluorierten, schwefelsauren Ionomere* (PFSI), die aktuell die besten Leistungs-Charakteristiken im PEFC-Betrieb aufweisen. Eine ausführliche Charakterisierung dieses Membrantyps wurde in **Kapitel 2** präsentiert. Modelle für die Funktion der PFSI in unterschiedlichen physikalischen Umgebungen wurden in den drei zentralen Kapiteln der Arbeit vorgestellt.

In diesem abschließenden Kapitel wird eine Einordnung und kritische Bewertung der Resultate unter verschiedenen Gesichtspunkten vorgenommen. Zwei übergreifende As-

pekte wurden analysiert. Einerseits können Verteilungen *lokaler* physikalischer Eigenschaften berechnet werden und zu spezifischen Materialeigenschaften sowie zur Komposition in Beziehung gesetzt werden. Diese Eigenschaften sind experimentell nur schwer zugänglich. Andererseits können aber auch *globale* Eigenschaften, welche die Funktion innerhalb der gesamten Brennstoffzellen-Konfiguration beschreiben, berechnet werden. Damit ist es möglich z.B. Maßnahmen zur Kontrolle des *Membran-Wasserhaushalts* zu diskutieren. Als übergeordnete Essenz dieser dualen Strategie wurden Relationen zwischen chemischer Struktur des Polymers, morphologischer Struktur und Komposition (lokal) sowie der Funktion (global) aufgestellt.

Die bearbeiteten Themen sind im einzelnen:

- In **Kapitel 3** wurden Modelle für die Protonen-Leitfähigkeit verschiedener Membrantypen als Funktion des Wassergehalts untersucht **(M)**. Unterschiedliche Membranen können aufgrund ihres spezifischen Anschwellverhaltens und ihrer Perkolations-eigenschaften klassifiziert werden. Berechnete Impedanzspektren geben wichtige Aufschlüsse über Membraneigenschaften. Die poröse Membranstruktur spielt eine entscheidende Rolle für die Funktion. Entsprechende Strukturparameter fließen in die Theorie ein. Für die bisher wegen ihrer günstigen Eigenschaften favorisierte Nafion-Membran erwies sich das Modell als konsistent mit existierenden experimentellen Resultaten über Struktur und Leitfähigkeit.
- In **Kapitel 4** wurde ein neuartiges Modell für den Wasserhaushalt in der Membran entwickelt **(W)**. Unter Betriebsbedingungen stellt sich ein stationäres Gleichgewicht zwischen der elektro-osmotischen Mitführung von Wassermolekülen mit den Protonen und einem hydraulischen Rückfluß in einem Wassergehalts-Profil ein. Wasserrücktransport ist der leistungsbegrenzende Effekt in der Membran. Es existiert eine kritische Stromdichte, bei welcher der Wassergehalt auf der anodennahen Membranseite stark abfällt. Infolgedessen wachsen die Ohm'schen Verluste dramatisch an. Die Theorie zeigt, wie der Wasserhaushalt mittels eines effektiven Wasserflusses durch das Gesamtsystem oder mittels eines geeigneten Gradienten im Gasdruck extern kontrolliert werden kann.
- In **Kapitel 5** wurde ein phänomenologisches Modell für die Kathoden-Katalysatorschicht aufgestellt **(K)**. Die drei wesentlichen Funktionen der komplex strukturierten Schicht wurden berücksichtigt. Diese sind: die elektrochemische Kinetik der Elektrodenreaktion an Pt|PFSI-Grenzflächen, der Protonen-Transport durch eingebettete Elektrolytanteile sowie die Sauerstoffzufuhr durch hydrophobisierte Gasporen oder durch Polymer-Bestandteile. Effekte der Schichtdicke und der

Komposition können in guter Übereinstimmung mit Experimenten berechnet werden.

6.2 Bewertung der Resultate

Grundlagen.

- Ⓜ Es existiert eine *Perkulationsgrenze* in der Membranleitfähigkeit. Oberhalb des dazu korrespondierenden kritischen Wassergehalts gibt es einen durchgehenden Pfad durch die gut leitfähigen Membranbereiche. In der *geometrischen Kapazität* wurde an der Perkulationsgrenze ein *Maximum* gefunden. Dieses wurde durch die kapazitiven, schlecht leitfähigen Netzwerkelemente erklärt, welche an der Perkulationsgrenze eine fraktale Oberfläche „unendlicher“ Ausdehnung bilden, die beide Membranseiten voneinander trennt. Die Proportionalität der Peakhöhe zu der elementaren Kapazität dieser Elemente wurde überprüft. Falls die Restleitfähigkeit exakt null wäre, wäre das Kapazitätsmaximum eine wahre Singularität (in einem unendlich großen System). Diese theoretische Vorhersage konnte also plausibel erklärt werden. Sie könnte allerdings auch ein Artefakt der hier benutzten *Näherung eines effektiven Mediums* (EMA) sein, die in stark inhomogenen Systemen, ergo an der Perkulationsgrenze, keine sicheren Resultate liefert. Hier wären deshalb klärende experimentelle Untersuchungen oder Computer-Simulationen von besonderer Bedeutung.

Es war jedoch nicht das vorrangige Ziel dieser Arbeit, neue theoretische Grundlagenkonzepte zu entwickeln, sondern existierende Konzepte auf reale Problemstellungen anzuwenden.

Mechanismusaufklärung.

- Ⓜ In **Abschnitt 2.2** und **3.5** wurde eine Szenario für das *Anschwellen* der Membran entwickelt. Experimentell existieren nur indirekte Informationen über diese wichtige Membraneigenschaft. Die hier eingeführten neuartigen Modellvorstellungen, welche eine notwendige Ergänzung zu experimentellen Resultaten darstellen, sind: (1) Bei ungesättigtem Membranwassergehalt existieren zwei Typen von Poren, schlecht leitfähige Poren, die nur Oberflächen-Hydratwasser enthalten und gut leitfähige Poren, die mit volumenähnlichem Wasser gefüllt sind. (2) Nicht alle Poren schwellen gleichermaßen an, sondern Poren werden sukzessive aufgefüllt. Je nach den Eigenschaften der Polymermatrix kann sich dabei eine mehr *homogene* (elastische Matrix) oder eine *heterogene* Wasserverteilung mit starken lokalen Inhomogenitäten (weiche Matrix) entwickeln. (3) Leitfähigkeitsvariationen werden

vor allem durch die Perkolationseigenschaften des gesamten Porennetzwerkes hervorgerufen, weniger durch Variationen in den Eigenschaften individueller Poren. Eine Membran mit einer homogenen Wasserverteilung besitzt eine günstigere Leitfähigkeitsrelation.

- Ⓜ Das bekanntere *Diffusionsmodell* für den Wasserhaushalt in der Membran wurde mit dem neuartigen *Modell hydraulischer Permeation* verglichen. Das letztere, welches auf experimentell bestimmten Porositätsdaten basiert, zeigt unter PEFC-Bedingungen eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Daten für den differentiellen Membranwiderstand und für stationäre Wasserverteilungen in der Membran. Zumindest in der gesättigten Membran ist der Mechanismus hydraulischer Permeation offenbar realistischer. In einer stark dehydratisierten Membran kann dagegen der Diffusionsmechanismus von gleichwertiger Bedeutung sein.

Die Frage nach dem *relevanten Transportmechanismus* ist auch eine Frage nach der *Membranstruktur*. Nafion besitzt experimentellen Erkenntnissen zufolge eine hochgradig *phasenseparierte, poröse* Struktur. Auf diese Struktur wurde das Modell hydraulischer Permeation zugeschnitten. Eine derartige Membran weist gute Transporteigenschaften auf, die jedoch, wie gezeigt, stark abhängig von der Porengrößenverteilung (PSD) sind. Das andere, in der Literatur vielbeachtete Extrem der Modellvorstellungen für PEM geht von einer homogenen, nicht-porösen Membranstruktur aus. Nach dieser Vorstellung sind Wassermoleküle und Ionen in der Polymerstruktur gelöst und der Transport findet durch gewöhnliche Diffusion statt. Für eine gesättigte Membran vom Nafion-Typ ist ein solches Lösungs-Diffusionsmodell mit hohem Dispersionsgrad sehr unrealistisch. In stark dehydratisierten Membranbereichen sowie in alternativen Membrantypen mit insgesamt weniger ausgeprägten hydrophob|hydrophilen Eigenschaften und somit geringerer Tendenz zur Cluster-Bildung kann die gewöhnliche Diffusion jedoch gegenüber hydraulischer Permeation an Bedeutung gewinnen oder sogar dominierend sein.

- Ⓚ Die Katalysatorschichten bestehen aus drei Phasen (Pt/C, PFSI, Gasporen) mit drei zugeordneten Funktionen. Das Zusammenwirken dieser Funktionen, insbesondere die Rolle der PFSI-Anteile konnte untersucht werden. In Polarisationskurven wurden drei Regime unterschieden: ein *kinetisches Regime*, in dem Verluste durch Reaktionshemmungen dominieren (Tafel-Charakteristik), während die Reaktionsraten homogen über der Schichtdicke verteilt sind, einem *Zwischenregime* mit doppelter Tafel-Steigung, in welchem sich Transporthemmungen gleichwertig neben den Reaktionshem-

mungen bemerkbar machen, und einem O_2 -Verarmungsregime, in welchem nur noch ein kleiner Teil der Schicht aktiv zur Umsetzung beiträgt, während der größere Teil lediglich Ohm'sche Verluste erzeugt, da keine O_2 -Moleküle dorthin gelangen.

Diagnostik.

- Ⓜ Die entscheidende Membraneigenschaft ist die Leitfähigkeit als Funktion des Wassergehalts. Derartige Relationen wurden zu strukturellen Eigenschaften und zum Anschwellverhalten in Beziehung gesetzt. Sie geben Auskunft darüber, ob eine Membran für den PEFC-Betrieb geeignet ist. Wichtiges Merkmal ist die Lage der Perkulationsgrenze. Günstig wirkt sich hier eine gute Konnektivität der wasserführenden Bereiche und eine möglichst homogene Wasserverteilung (elastische Polymer-Matrix) aus. Die Lage des Kapazitätspeaks markiert die Perkulationsgrenze. Die Höhe des Kapazitätspeaks steht in Relation zur Restleitfähigkeit der trockenen Membran: Je kleiner diese Restleitfähigkeit ist, umso höher ist der Peak. Beiträge der verschiedenen Strukturelemente (Poren, Kanäle) können unter Umständen in Impedanzspektren aufgelöst und charakterisiert werden. Für die Nutzung dieser diagnostischen Werkzeuge (Kapazität, Impedanz) müssen Impedanzspektren im GHz-Bereich aufgenommen werden oder die Messungen müssen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, bei denen sich die charakteristischen Frequenzen des Systems infolge der schlechteren Leitfähigkeit zu beträchtlich kleineren Werten verschieben. Bei der letztgenannten Möglichkeit ist jedoch zu beachten, daß sich Membranstruktur und Transportmechanismen stark verändern können, wenn das Wasser innerhalb der Poren eingefroren ist.
- Ⓜ Wassergehalts- und Druck-Profile in der Membran konnten für den stationären PEFC-Betrieb berechnet werden. Diese lokalen Eigenschaften sind experimentell nur schwer zugänglich. Sie sind jedoch enorm wichtig, um herauszufinden, in welchen Membranbereichen Maßnahmen zur Kontrolle des Wasserhaushalts notwendig sind. Den Resultaten dieser Arbeit zufolge tritt Dehydratisierung nur in den anodennahen Bereichen (und natürlich in der Anode selbst) auf, dies jedoch nur für Stromdichten nahe einer kritischen Stromdichte. Global konnten die Effekte von Membranparametern (Auswirkungen der porösen Struktur) in Strom-Spannungskurven untersucht werden. Hier wären speziell ausgelegte Experimente notwendig, um die Effekte dieser Parameter auf die kritische Stromdichte zu verifizieren.

- Ⓚ Individuelle Parameter der verschiedenen Funktionen, d.h. von Reaktionskinetik, Protonen-Transport und O₂-Transport, können auf zwei Arten bestimmt werden: entweder durch unabhängige Messungen (Leitfähigkeit, Diffusion usw.) oder durch Angleichung der in **Kapitel 5** berechneten theoretischen Polarisationskurven an experimentelle Kurven. Vorhergesagte Auswirkungen von Parameter-Variationen durch unterschiedliche Kompositionen (z.B. PFSI-Gehalt) oder Materialeigenschaften (z.B. EW des PFSI) können durch den Vergleich der auf diese unterschiedlichen Arten bestimmten Werte überprüft werden.

Design — Vorschläge für Verbesserungen durch gezielte Modifikationen.

Möglichkeiten für Membran-Modifikationen wurden in **Kapitel 2** diskutiert. Gezielte Variationen in den chemischen Polymereigenschaften, dem EW, dem Grad der Perfluorierung, dem Grad der Strahlungspfpfung, der Vernetzung oder — im einfachsten Fall — der Membrandicke können vorgenommen werden. Diese Modifikationen wirken sich auf die Porengrößenverteilung (kleineres EW – größere Poren), den Grad der Phasenseparation sowie die Elastizität der Polymer-Matrix aus.

- Ⓜ Ohm'sche Verluste in der Membran sollen klein sein. Variationen der Leitfähigkeit mit dem Wassergehalt sollen schwach sein. Diese Eigenschaften werden durch einen hohen Verknüpfungsgrad der wasserführenden Bereiche und durch ein günstiges Anschwellverhalten mit einer möglichst homogenen Wasserverteilung (niedrige Perkolationsschwelle, kleine mittlere Porenradien, elastische Matrix) erzielt.
- Ⓦ Die kritische Stromdichte, bei der sich die Membrandehydratisierung dramatisch auswirkt, ist proportional zu dem Quotienten aus dem Parameter $\mathcal{J}$, einem Maß der Durchlässigkeit der Membran für Wasser, und aus dem elektro-osmotischen Koeffizienten n . Dieser Quotient sollte möglichst groß sein. Dafür sind große mittlere Porenradien und große Permeabilitäten vorteilhaft. Andererseits begünstigen große mittlere Porenradien den elektro-osmotischen Effekt, falls dieser nicht durch die Existenz enger Porenverbindungen unterdrückt wird. Sehr einfach zu erzielen sind Verbesserungen in den hier diskutierten Eigenschaften durch die Verwendung dünnerer Membranen. Die Perkolationsschwelle sollte möglichst niedrig sein.
- Ⓚ Lokale Verteilungen von Reaktionsraten konnten in Abhängigkeit der Gesamtumsetzung (Stromdichte) berechnet werden. Diese Verteilungen sind experimentell nur schwer zugänglich; sie geben jedoch wichtige Auskünfte

über die Katalysatornutzung in verschiedenen Betriebsbereichen. Reaktions-Penetrationstiefen werden dann klein, wenn Transporthemmungen (O_2 -Diffusion oder Protonen-Transport) über die eigentlichen Reaktionshemmungen dominieren. Optimale Schichtdicken mit möglichst homogen verteilten Reaktionsraten können in Abhängigkeit von der Protonenstromdichte und von der Komposition berechnet werden. Die Komposition kann mit dem auf Perkolkationskonzepten basierenden statistischen Ansatz optimiert werden. Hierzu wurden kompositionsabhängige Polarisationskurven berechnet und in unterschiedlichen Stromdichtebereichen miteinander verglichen.

Betriebsverhalten.

- Ⓜ Im Fall der Wasserhaushalts-Regulierung wurden zwei Möglichkeiten der externen Kontrolle aufgezeigt. Die Membran kann in einem gut befeuchteten Zustand gehalten werden durch (1) Einstellung eines großen effektiven Wasserflusses von Anode zu Kathode oder (2) Anlegen eines Gasdruckgradienten zwischen Kathode und Anode. Welche der beiden Möglichkeiten günstiger ist, ist abhängig von $c_w K_s / \mu L$. Je größer die Permeabilität K_s der gesättigten Membran ist oder je dünner die Membran ist, desto günstiger ist die Wasserhaushalts-Kontrolle mittels des Druckgradienten (2) gegenüber der ersten Methode (1). Die Balance der beiden Effekte ist sensibel abhängig von der PSD. Falls das erste Moment der PSD beispielsweise um einen Faktor 10 kleiner wird, wird die Permeabilität um einen Faktor der Ordnung 1000 kleiner. Invers proportional zur Permeabilität wächst der Druckgradient an, der notwendig ist, um eine optimale Befeuchtung zu gewährleisten.
- Ⓚ Der Effekt des Sauerstoffpartialdrucks konnte berechnet werden. Schichtdicke und Komposition können auf den für den Betrieb vorgesehenen Stromdichte-Bereich abgestimmt werden. Aspekte des Wasserhaushalts in Elektroden können mit dem bisher existierenden Modell allerdings nicht untersucht werden.

In einigen Fällen können mithin aus den theoretischen Resultaten Eigenschaften vorhergesagt werden, die wichtig für die Funktion sind, jedoch experimentell nicht zugänglich sind. Dies betrifft insbesondere die *Verteilung lokaler Eigenschaften*, z.B. der Reaktionsraten in den Elektroden.

Oftmals sind mehrere Eigenschaften oder Funktionen miteinander verflochten oder sie stehen in Konkurrenz zueinander. Im Falle der Kathoden-Katalysatorschicht tritt diese Konkurrenz zum Beispiel beim PFSI-Gehalt explizit hervor (gut für Protonen-Leitfähigkeit, schlecht für O_2 -Diffusion). Aber auch im Falle der Membranen wirkt

sich z.B. die Porengrößenverteilung an verschiedenen Stellen aus (elektro-osmotischer Koeffizient, Permeabilität, Leitfähigkeit). Der Nettoeffekt ist in dem zweiten Beispiel aufgrund der komplizierten Verflechtung nur schwer vorhersagbar. Die hier untersuchten Modelle, welche die verschiedenen Effekte miteinander verknüpfen, können helfen, derartige Relationen zwischen Porengrößen und Leistungs-Charakteristik zu verstehen.

Umfassendere Simulationen von Membran-Elektroden-Einheiten oder von kompletten Brennstoffzellenstapeln verwenden meistens ein stark vereinfachtes Bild der Membranen oder der Elektroden. Mit den Modellen aus dieser Arbeit können Parameterfelder berechnet werden, welche, in derartigen Simulationen integriert, zu realistischeren Fluß- und Energiebilanzen der Gesamtsysteme führen.

Anhang A

Analytische Ausdrücke für $\Delta p^g > 0$ mit einfachen Approximationen für die Permeabilität

A.0.1 Lineare Approximation für die Permeabilität

Ein Ansatz mit $n = \text{const.}$ sowie

$$\frac{c_w}{\mu} K(w(r)) = \frac{\mathcal{J}}{2\gamma} \frac{\rho_0 L}{r_{\max} r_1} r, \quad (\text{A.1})$$

mit einem konstanten Parameter ρ_0 (Einheit nm^2), ergibt:

$$r_z = \mathcal{C} \left\{ 1 + \frac{\mathcal{C} - r_{\max}}{r_{\max}} \exp \left(\frac{L - z}{\mathcal{K}} \right) \right\}^{-1}, \quad (\text{A.2})$$

wobei

$$\mathcal{C} = \frac{n j_p - j_m}{\mathcal{J}} \frac{p_{\max}^c}{\Delta p^g} \frac{r_{\max}^2}{\rho_0} r_1 \quad \text{und} \quad \mathcal{K} = \frac{\mathcal{J}}{n j_p - j_m} \frac{L \rho_0}{r_1 r_{\max}}. \quad (\text{A.3})$$

Der Membran-Potentialabfall ist:

$$U = -\frac{L}{\sigma_0} j_p \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathcal{J}}{n j_p - j_m} \right) \frac{\rho_0 r_0^2}{r_{\max}^3 r_1} \left[\frac{r_{\max}^2}{a^2} - 1 \right] \right. \\ \left. + \left(\frac{\mathcal{J}}{n j_p - j_m} \right)^2 \frac{\Delta p^g}{p_{\max}^c} \frac{\rho_0^2 r_0^2}{r_{\max}^4 r_1^2} \left[\frac{\Delta p^g}{p_{\max}^c} + \frac{r_{\max}}{a} - 1 \right] \right\}. \quad (\text{A.4})$$

A.0.2 Konstante Permeabilität

Mit der Definition der konstanten Permeabilität

$$\frac{c_w}{\mu} K(w(r)) = \frac{c_w \xi w_s}{8\mu} \rho_0 \quad (\text{A.5})$$

und der Parametrisierung

$$\sigma(w(r)) = \sigma_0 \frac{r^2}{r_0^2 + r^2}, \quad (\text{A.6})$$

wobei $w_c = 0$ ist, erhält man:

$$r_z = \frac{r_{\max}}{\frac{L-z}{L} \left(\frac{n j_p - j_m}{\mathcal{J}} \frac{r_1 r_M}{\rho_0} - \frac{\Delta p^g}{p_{\max}^c} \right) + 1}, \quad (\text{A.7})$$

mit $p_{\max}^c = 2\gamma/r_{\max}$. Für $z = 0$ bekommt man aus Gl.(A.7) den kapillaren Radius a der wassergefüllten Poren auf der Anodenseite. Diesen Wert muß man in

$$U = -\frac{L}{\sigma_0} j_p \left\{ 1 + \frac{2}{3} \frac{\frac{r_0^2}{r_{\max}^2} \left[\frac{r_{\max}^3}{a^3} - 1 \right]}{\frac{n j_p - j_m}{\mathcal{J}} \frac{r_1 r_{\max}}{\rho_0} - \frac{\Delta p^g}{p_{\max}^c}} \right\} \quad (\text{A.8})$$

für die Berechnung des Membran-Potentialabfalls einsetzen.

Anhang B

Analytische Ausdrücke: Konvektion vs. Diffusion

Die in Abschnitt 4.7.1 eingeführten Transport-Gleichungen haben für $j_p < j_{pc}$ die formale Lösung

$$\frac{L - z}{L} = \mathcal{J} \int_{w_z}^{w_s} dw \frac{D(w)}{n(w)j_p - j_m}, \quad (\text{B.1})$$

$$U = \psi_L - \psi_{z=0} = -j_p L \mathcal{J} \int_{w_s}^{w_a} dw \frac{D(w)}{\sigma(w)(n(w)j_p - j_m)}, \quad (\text{B.2})$$

wobei die Lösung von

$$j_{pc} = \mathcal{J} \int_{w_c}^{w_s} dw \frac{D(w)}{n(w) - \frac{j_m}{j_p}} \quad (\text{B.3})$$

die kritische Stromdichte j_{pc} ergibt.

Der singuläre Beitrag zur Strom-Spannungs-Charakteristik bei Annäherung an j_{pc} ist

$$U - U_c = \frac{L}{\sigma_0} \frac{n(w_c)}{n(w_c) - \frac{j_m}{j_p}} \sqrt{\frac{\mathcal{J} D_0}{n(w_c)}} \sqrt{j_{pc} - j_p}, \quad (\text{B.4})$$

mit $D(w) = D_0(w - w_c)\Theta(w - w_c)$.

Die nichtohmschen Korrekturen im Sättigungslimes ($j_p \rightarrow 0$) für den Fall $j_m = 0$ werden durch die Taylor-Entwicklung

$$U = -\frac{L}{\sigma(w_s)} j_p \left\{ 1 + \frac{1}{2} \frac{j_p}{\mathcal{J}} \frac{\sigma'(w_s)n(w_s)}{\sigma(w_s)D(w_s)} + \mathcal{O}\left(\frac{j_p}{\mathcal{J}}\right)^2 \right\} \quad (\text{B.5})$$

bestimmt. Die Korrektur erster Ordnung verschwindet, falls die Leitfähigkeit bei w_s in die Sättigung geht, d.h. $\sigma'(w) \rightarrow 0$ für $w \rightarrow w_s$, oder falls $D(w_s)$ divergiert. Die zweite Möglichkeit tritt auf, wenn der Mechanismus des Gegenflusses durch hydraulische Permeation angetrieben wird.

Literaturverzeichnis

- [Abe96] J. Abel, A. A. Kornyshev, Phys. Rev. **B 54**, 6276 (1996).
- [Agm96] N. Agmon, J. Chim. Phys. **93**, 1714 (1996).
- [Alb97] G. Alberti and M. Casciola, Solid State Ionics **97**, 177 (1997).
- [Ana96] A. V. Anantaraman and C. L. Gardner, J. Electroanal. Chem. **414**, 115 (1996).
- [Bal94] Z. Ball, H. M. Phillips, D. L. Callahan, and R. Sauerbrey, Phys. Rev. Lett. **73**, 2099 (1994).
- [Bal97] R. E. Baltus, J. Membrane Sci. **123**, 165 (1997).
- [Ber76] J. Bernasconi and H. J. Wiesmann, Phys. Rev. **B 13**, 1131 (1976).
- [Ber90] D. M. Bernardi, J. Electrochem. Soc. **137**, 3344 (1990).
- [Ber92] D.M. Bernardi and M.W. Verbrugge, J. Electrochem. Soc. **139**, 2477 (1992).
- [Bir60] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, p. 8, Wiley & Sons, Inc., New York (1960).
- [Blo94] L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Plenum Publishing Corporation, New York (1993).
- [Bol95] K. Bolwin, E. Gülzow, D. Bevers, and W. Schnurnberger, Solid State Ionics **77**, 324 (1995).
- [Boo51] F. Booth, J. Chem. Phys. **19**, 391 (1951).
- [Bro97] K. Broka and B. Ekdunge, J. Appl. Electrochem. **27**, 117 (1997).
- [Bue95] F. N. Büchi, B. Gupta, O. Haas, and G. G. Scherer, J. Electrochem. Soc. **142**, 3044 (1995).

- [Bue96] F. N. Büchi and G. G. Scherer, *J. Electroanal. Chem.* **404**, 37 (1996).
- [Bue97] F. N. Büchi, J. Huslage, and G. G. Scherer, *PSI - Annual Report 1997 / Annex V, General Energy Research*, 48 (1997).
- [Bue97] F. N. Büchi and G. G. Scherer, Proc. Paper for the 2nd Int. Symp. on Proton Cond. Membrane Fuel Cells at the 193th Meeting of the Electrochem. Soc., Nov. 1 - 6, Boston, USA (1998).
- [Cap94/1] M. Cappadonia, J. W. Erning, and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **376**, 189 (1994).
- [Cap94/2] M. Cappadonia, A. A. Kornyshev, S. Krause, A. M. Kuznetsov, and U. Stimming, *J. Chem. Phys.* **101**, 7672 (1994).
- [Cap95] M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. Niaki, and U. Stimming, *Solid State Ionics* **77**, 65 (1995).
- [Cey78] J. Ceynova, *Polymer* **19**, 73 (1978).
- [Che95] R. S. Chen, P. E. Stallworth, S. G. Greenbaum, J. J. Fontanella, and M. C. Wintersgill, *Electrochim. Acta* **40**, 309 (1995).
- [Chi71] Yu. A. Chizmadzhev, V. S. Markin, M. T. Tartasevich, Yu. G. Chirkov, *Macrokinetics of Processes in Porous Media*, Nauka, Moscow (1971).
- [Chu90] N. V. Churaev, *Physical chemistry of mass transfer processes in porous bodies*, Moscow, „Khimiya“, p.53 (1990).
- [Cis95] A. Cisar, A. Gonzales-Martin, O.J. Murphy in *New Materials for Fuel Cell Systems I*, Proc. 1st Intern. Symp. on New Materials for Fuel Cell Systems, Montreal, Canada, July 9-13, Ed.: O Savadogo, P.R. Roberge, T.N. Veziroglu, p. 104 (1995).
- [Coa72] R. L. Coalson and W. G. Grot, assignors to E. I. du Pont de Nemours and Company, US: Patent No. 3684747 (1972).
- [Cut80] R. P. Iczkowski and M. B. Cutlip, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1433 (1980).
- [Cwi92/1] E. H. Cwirko and R. G. Carbonell, *J. Membrane Sci.* **67**, 211 (1992).
- [Cwi92/2] E. H. Cwirko and R. G. Carbonell, *J. Membrane Sci.* **67**, 227 (1992).

- [Dam79] A. Damjanovic, D. B. Sepa, and M. V. Vojnovic, *Electrochim. Acta* **24**, 887 (1979).
- [DeG79] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University, Ithaca (1979).
- [Div98] J. Divisek, M. Eikerling, V. Mazin, H. Schmitz, U. Stimming, and Yu. M. Volfkovich, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2677 (1998).
- [DOE93] USDoE Report No. EDR 16194, Allison Gas Turbine Division, General Motors Corporation (1993).
- [Dre90] B. Dreyfus, G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, M. Escoubes, and M. Thomas, *J. Phys. France* **51**, 1341 (1990).
- [Eik97] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, and U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10807 (1997).
- [Eik98/1] M. Eikerling, Yu. I. Kharkats, A. A. Kornyshev, and Yu. M. Volfkovich, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2684 (1998).
- [Eik98/2] M. Eikerling and A. A. Kornyshev, *J. Electroanal. Chem.* **453**, 89 (1998).
- [Eis86] G. A. Eisman, in *Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes*, Ed. J. W. Van Zee, R. E. White, K. Kinoshita, and H. S. Burney, Proc. Vol. **86-13**, p.52, The Electrochemical Society, Pennington, N. J. (1986).
- [Esc95] S. Escibano and P. Aldebert, *Solid State Ionics* **77**, 318 (1995).
- [Fab83] C. Fabiani, S. Scuppa, L. Bimbi, and M. De Francesco, *J. Electrochem. Soc.* **103**, 583 (1983).
- [Fal86] J. L. Fales, N. E. Vanderborgh, and P. Stroeve, in *Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes*, Ed. J. W. Van Zee, R. E. White, K. Kinoshita, and H. S. Burney, Proc. Vol. **86-13**, p.179, The Electrochemical Society, Pennington, N. J. (1986).
- [Fal80] M. Falk, *Can. J. Chem.* **58**, 1495 (1980).
- [Fru49] A. N. Frumkin, *Zh. fiz. Khim.* **23**, 1477 (1949).
- [Fuj81] M. Fujimura, T. Hashimoto, and H. Kawai, *Macromolecules* **14**, 1309 (1981).

- [Ful89] T.F. Fuller and J. Newman, in Fuel Cells, Ed. by R.E. White, A.J. Appleby, PV **89-14**, p.25, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1989).
- [Gav89] C. Gavach, G. Pamboutzoglou, M. Nedyalkov, and G. Pourcelly, J. Membrane Sci. **45**, 37 (1989).
- [Gie81] T. D. Gierke, G. E. Munn, and F. C. Wilson, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **19**, 1687 (1981).
- [Glu71] E. Gluekauf and P.J. Russel, Desalination **8**, 351 (1971).
- [Got97] S. Gottesfeld and T.A. Zawodzinski, *Polymer Electrolyte Fuel Cells*, in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. **5**, Ed. by R. C. Alkire, H. Gerischer, D. M. Kolb, and C. W. Tobias., Wiley-VCH, Weinheim · New York, 195 - 301 (1997).
- [Gra83] P. Grassberger, Math. Biosci. **62**, 157 (1983).
- [Gro72] W. Grot, Chem. Ing. Tech. **44**, 167 (1972).
- [Gru59] W.T. Grubb, J. Electrochem Soc. **106**, 275 (1959).
- [Ham81] C. H. Hamann and W. Vielstich, *Electrochemie II*, Verlag Chemie, Physik-Verlag, Weinheim, p.26 (1981).
- [Han81] D. L. Handlin, W. J. MacKnight, and E. L. Thomas, Macromolecules **14**, 795 (1981).
- [Hei96] C. Heitner-Wirguin, J. Membrane Sci. **120**, 1 (1996).
- [Hel59] F. Helfferich, *Ionenaustauscher*, Band I, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1959).
- [Höh95] B. Höhle, R. Menzer, V. M. Schmidt, and U. Stimming, *4th Grove Fuel Cell Symposium*, London (1995).
- [Hol96] S. Holmberg, T. Lehtinen, J. Näsman, D. Ostrovskii, M. Paronen, R. Serimaa, F. Sundholm, G. Sundholm, L. Torell, and M. Torkkeli, J. Mater. Chem. **6**, 1309 (1996).
- [Hsu80] W. Y. Hsu, J. R. Barkley, and P. Meakin, Macromolecules **13**, 198 (1980).
- [Hsu83] W. Y. Hsu and T. D. Gierke, J. Membrane Sci. **13**, 307 (1983).

- [Ian94] R. Ianniello, V. M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, and A. Wallau, *Electrochim. Acta* **39**, 1863 (1994).
- [Isi92] M. B. Isichenko, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 961 (1992).
- [Isr91] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edn., Academic Press, New York (1991).
- [Ked61] O. Kedem and A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.* **45**, 143 (1961).
- [Ker98] J. Kerres, W. Zhang, and W. Cui, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **36**, 1441 (1998).
- [Kin77] A. Eisenberg and M. King, *Ion Containing Polymers*, in *Polymer Physics*, Vol. 2, Academic, New York (1977).
- [Kir73] S. Kirkpatrick, *Percolation and Conduction*, *Rev. Mod. Phys.* **45**(4), 574 (1973).
- [Kon85] N. A. Kononenko, N. P. Berezina, Yu. M. Volfkovich, E. I. Shkolnikov, and I. A. Blinov, *Zh. Prikl. Khimii* **58**, 2199 (1985).
- [Kor96] K. Kordesch and G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996).
- [Kor90] A. A. Kornyshev, G. I. Tsitsuashvili, and A. E. Yaroshchuk, *Sov. Electrochem.* **25**, 923 (1990).
- [Kre93] K. D. Kreuer, T. Dippel, W. Meyer, and J. Maier, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **293**, 273 (1993).
- [Kre95] K. D. Kreuer, Th. Dippel, W. Meyer, and J. Maier, ECS Meeting in Chicago, USA, October 1995.
- [Kre96] K. D. Kreuer, *Proton Conductors - Materials and Applications*, *Chemistry of Materials*, Vol. **8**, Iss 3, 610 - 641 (1996).
- [Kse56] O. S. Ksenzhek and V. V. Stender, *Dokl. A N SSSR* **107**, 280 (1956).
- [Kuz95] A. M. Kuznetsov, *Charge Transfer in Physics, Chemistry, and Biology*, Gordon & Breach, Reading (1995).
- [LeB84] M. Le Bret and B. H. Zimm, *Biopolymers* **23**, 287 (1984).

- [Leh95] T. Lehtinen, in *Proceedings of the Seminar on Fuel Cell Research with Emphasis on Polymer Electrolyte Fuel Cells*, October 3-4, Gothenburg, 15 (1995).
- [Leh97] A. Lehmani, O. Bernard, and P. Turq, *J. Stat. Phys.* **89**, 379 (1997).
- [Leh98] M. Lehmann, Doktorarbeit am IWW-3 im Forschungszentrum Jülich, eingereicht an der TU München (1998).
- [Lop94] B. Loppinet, Thesis, Université J. Fourier, Grenoble (1994).
- [Lop97] B. Loppinet, G. Gebel, and C. E. Williams, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1884 (1997).
- [Mac84] G. MacKay and N. Jan, *J. Phys. A* **17**, L757 (1984).
- [Maz92] V.M. Mazin, V.D. Sobolev, Yu.M. Volfkovich, and N.V. Churaev, *Sov. Electrochem.* **28**, 785 (1992).
- [Mos96] R. Mosdale, G. Gebel, and M. Pineri, *J. Membrane Sci.* **118**, 269 (1996).
- [Mos97] J. Mosig, *Dreidimensionale mathematische Modellierung der PEM-Brennstoffzelle*, Ph.D. thesis, RWTH Aachen (1997).
- [Nas87] J. R. Nason and P. G. Tremblay, *SAE Techn. Pap. Ser. N* **871473**, p.1 (1987).
- [Nie67] Niedrach, US Patent 3, 297, 484 (1967).
- [Ngu93] T. V. Nguyen and R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2178 (1993).
- [Ngu98] J. S. Yi and T. V. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 1149 (1998).
- [Noe96] C. Nölscher, *Physik in unserer Zeit*, **27. Jahrg.**, 52 (1996).
- [Ogu84] Z. Ogumi, H. Takehara, and S. Ioshizawa, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 769 (1984).
- [Ogu85] Z. Ogumi, H. Takehara, N. Nakabayashi, and Y. Kawami, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1328 (1985).
- [Ost83] J. Ostrowska and A. Narebska, *Coll. Polym. Sci.* **261**, 93 (1983).
- [Oto68] E. P. Otocka and T. K. Kwei, *Macromolecules* **1**, 401 (1968).
- [Oto69/1] E. P. Otocka and D. D. Davis, *Macromolecules* **2**, 437 (1969)

- [Oto69/2] E. P. Otocka, M. Y. Hellmann, and L. L. Blyler, *J. Appl. Phys.* **40**, 4221 (1969).
- [Ott96] M. Ottoy, *Mass and Heat transfer in Ion Exchange Membranes*, Ph.D. thesis, NTH Trondheim (1996).
- [Par92/1] A. Parthasarathy, B. Dave, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2530 (1992).
- [Par92/2] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2530 (1992).
- [Par92/3] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby, and C. R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2856 (1992).
- [Pis73] L. M. Pismen, *Dokl. Akad. Nauk. CCCP* **212**, 1172 (1973).
- [Pre58] R. D. Present, *Kinetic Theory of Gases*, McGraw-Hill, New York (1958).
- [Rai86] I. D. Raistrick, in *Diaphragms, Separators, and Ion-Exchange Membranes*, Ed. J. W. Van Zee, R. E. White, K. Kinoshita, and H. S. Burney, *Proc. Vol. 86-13*, p.172, The Electrochemical Society, Pennington, N. J. (1986)
- [Ral97] T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. Davis, J. St-Pierre, and M. C. Johnson, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3845 (1997).
- [Ren97] X. Ren, W. Henderson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L267 (1997).
- [Ric65] C. L. Rice and R. Whitehead, *J. Phys. Chem.* **69**, 4017 (1965).
- [Rid89] S. J. Ridge, R. E. White, Y. Tsou, R. N. Beaver, and G. A. Eisman, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1902 (1989).
- [Rie87] P. C. Rieke and N. E. Vanderborgh, *J. Membrane Sci.* **32**, 313 (1987).
- [Rot63] L. B. Rothfeld, *A.I.Ch.E. Journal* **9**, 19 (1963).
- [Sah95] M. Sahimi, *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: from Classical Methods to Modern Approaches*, VCH, Weinheim (1995).
- [Sak86] F. Sakai, H. Takehara, and E. Forikai, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 88 (1986).
- [Sch74] Adrian E. Scheidegger, *The Physics of Flow Through Porous Media*, 3rd Ed., University of Toronto Press (1974).

- [Sch90] G. G. Scherer, Ber. Bunseng. Phys. Chem. **94**, 1008 (1990).
- [Schl96] L. Schlicht and G. Ilgenfritz, Physica A **227**, 239 (1996).
- [Sch95] *Ionomers: characterization, theory, and applications*, ed. by S. Schlick, CRC Press, Boca Raton (1995).
- [Schm96] V. M. Schmidt and U. Stimming, *Fuel Cell Systems for Vehicle Applications*, in: V. Barsukov and F. Beck (eds.), *New promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries*, 233 (1996).
- [Sch89] P.J. Schutz, in Fuel Cells, Ed. by R.E. White, A.J. Appleby, PV **89-14**, p.87, The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, NJ (1989).
- [Shk84] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer, New York (1984).
- [Spr91/1] T.E. Springer and S. Gottesfeld, In *Proceedings of the Symposium on Modeling of Batteries and Fuel Cells*, Eds.: R. E. White, M. W. Verbrugge, J. F. Stockel, The Electrochem. Soc. Proc., **91-10**, 197-208 (1991).
- [Spr91/2] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. **138**, 2334 (1991).
- [Spr93] T.E. Springer, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. **140**, 3513 (1993).
- [Sri88] S. Srinivasan, E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, and A. Redondo, J. Power Sources **22**, 359 (1988).
- [Sta94] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, revised 2nd ed., Taylor and Francis, London (1994).
- [Sta82] H. W. Starkweather, Jr., Macromolecules **15**, 320 (1982).
- [Sum98] J. J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma, and D. D. DesMarteau, J. Electrochem. Soc. **145**, 107 (1998).
- [Tic88] E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, and S. Srinivasan, J. Electrochem. Soc. **135**, 2209 (1988).
- [Uch95/1] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and Akira Ohta, J. Electrochem. Soc. **142**, 463 (1995).

- [Uch95/2] M. Uchida, Y. Aoyama, N. Eda, and Akira Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 4143 (1995).
- [Ver88] M. W. Verbrugge and R. F. Hill, *J. Phys. Chem.* **92**, 6778 (1988).
- [Ver90] M. W. Verbrugge and R. F. Hill, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 886 (1990).
- [Vol82/1] F. Volino, M. Pineri, A. J. Dianoux, and A. De Geyer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **20**, 481 (1982).
- [Vol89] V. I. Volkov and S. F. Timashev, *Russ. J. Phys. Chem.* **63**, 108 (1989).
- [Vol80/1] Yu. M. Volfkovich, V. S. Bagotzky, V. E. Sosenkin, and E. I. Shkolnikov, *Sov. Electrochem.* **16**, 1620 (1980).
- [Vol80/2] Yu. M. Volfkovich, N. V. Kuleshov, and E. L. Filippov, *Sov. Electrochem.* **16**, 1512 (1980).
- [Vol82/2] Yu. M. Volfkovich, A. N. Vanyulin, E. I. Shkolnikov, and I. A. Blinov, *Sov. Electrochem.* **20**, 613 (1982).
- [Vol88/1] Yu. M. Volfkovich, N. S. Khozyainova, V. V. Elkin, N. P. Berezina, O. P. Ivina, and V. M. Mazin, *Sov. Electrochem.* **24**, 317 (1988).
- [Vol88/2] Yu. M. Volfkovich, N. A. Dreiman, O. N. Belyaeva, and I. A. Blinov, *Sov. Electrochem.* **24**, 324 (1988).
- [Vol94] Yu. M. Volfkovich and V. S. Bagotzky, *J. Power Sources* **48**, 327 (1994).
- [Vol96] Yu. M. Volfkovich, V. S. Bagotzky, T. K. Zolotova, and E. Yu. Pisarevskaya, *Electrochim. Acta* **41**, 1905 (1996).
- [Wak62] N. Wakao and J. M. Smith, *Chem. Eng. Sci.* **17**, 825 (1962).
- [Wak95] M. Wakizoe, O. A. Velez, and S. Srinivasan, *Electrochim. Acta* **40**, 335 (1995).
- [Wil92/1] M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.* **22**, 1 (1992).
- [Wil92/2] M. S. Wilson and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **139**, L28 (1992).
- [Wil95] M. S. Wilson, J. A. Valerio, and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta* **40**, 355 (1995).
- [Wod85] R. Wódzki, A. Narebska, and W. Kwaś, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 769 (1985).

- [Yea81] H. L. Yeager and A. Steck, J. Electrochem. Soc. **128**, 1880 (1981).
- [You70] G. R. Youngquist, in *Flow Through Porous Media*, ACS Publications, Washington, D.C. (1970).
- [Zaw91] T. A. Zawodzinski Jr., M. Neeman, L. O. Sillerud, and S. Gottesfeld, J. Phys. Chem. **95**, 6040 (1991).
- [Zaw93/1] T. A. Zawodzinski, Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, J. Electrochem. Soc. **140**, 1041 (1993).
- [Zaw93/2] T. A. Zawodzinski, Jr., T. E. Springer, F. Uribe, and S. Gottesfeld, Solid State Ionics **60**, 199 (1993).
- [Zaw95] T. A. Zawodzinski Jr., J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld, Electrochim. Acta Vol. **40**, No. 3, 297 (1995).

Danksagung

Diese Arbeit entstand während einer dreijährigen Beschäftigung als Doktorand im Forschungszentrum Jülich, GmbH. Nach meiner Diplomarbeit im Bereich der theoretischen Festkörperphysik war es mein Ziel, in meiner Promotionsarbeit weiterhin grundlagenorientierte Forschung zu betreiben, jedoch über ein Thema mit starkem Anwendungsbezug. Am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, IWV 3 (vormals Institut für Energieverfahrenstechnik, IEV), wurde mir diese Möglichkeit eröffnet. Das spannende, vielschichtige Umfeld der Brennstoffzellen-Szene und die vielseitige, interdisziplinäre Mitarbeiterstruktur des Instituts sorgten für eine motivierende Atmosphäre, welche die Arbeit sehr begünstigt hat.

Bei meinem Doktorvater Prof. U. Stimming bedanke ich mich für die Ausgabe und Betreuung der Arbeit, für die interessante Aufgabenstellung, für Kritik und für viele hilfreiche Anregungen. Besonders dankbar bin ich dafür, daß die Betreuung während des zweiten Teils der Arbeit auch über die Distanz zwischen Jülich und München reibungslos funktionierte.

Die Zusammenarbeit mit Prof. A. A. Kornyshev, meinem Betreuer in Jülich, war stets interessant und sehr gewinnbringend für mich. Durch seinen Anspruch, den Dingen auf den Grund zu gehen, durch viele Anregungen und durch die jederzeitige Diskussionsbereitschaft hat er mich zu einer gewissenhaften Erarbeitung der hier dargestellten Resultate animiert. Für die intensive Betreuung und für die angenehme, freundliche Arbeitsatmosphäre bin ich sehr dankbar.

Ein Teil der Arbeit entstand im Rahmen eines gemeinsamen Projekts mit dem Frumkin Institut in Moskau. Prof. Yu. I. Kharkats, Prof. A. M. Kuznetsov, Dr. V. Mazin und Prof. Yu. M. Volkovich haben durch Anregungen und Diskussionen, durch das Weitergeben ihrer Erfahrungen, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus habe ich diese Zusammenarbeit stets als sehr angenehm empfunden.

Bei den Doktoranden des IWV 3 bedanke ich mich für den regen Erfahrungsaustausch über Brennstoffzellen und sonstige Themen sowie für die formale Durchsicht der Arbeit.

Bei meiner Mutter bedanke ich mich für die unschätzbare Unterstützung, die sie mir zu allen Zeiten auf meinem bisherigen Lebensweg geschenkt hat.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3717
Dezember 1999
ISSN 0944-2952